

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2003年 8月20日

出願番号
Application Number:

特願 2003-296459

[ST. 10/C] :

[JP 2003-296459]

出願人

富士写真フイルム株式会社

Applicant(s):

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫

2003年10月15日

【書類名】 特許願
【整理番号】 A000303960
【提出日】 平成15年 8月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03C 7/388
G03C 1/035

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 植田 文教

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 高久 浩二

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 西村 亮治

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 松本 圭右

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 石井 善雄

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100058479
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴江 武彦
【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】
【識別番号】 100091351
【弁理士】
【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】
【識別番号】 100088683
【弁理士】
【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】
【識別番号】 100108855
【弁理士】
【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

【選任した代理人】
【識別番号】 100109830
【弁理士】
【氏名又は名称】 福原 淑弘

【選任した代理人】
【識別番号】 100084618
【弁理士】
【氏名又は名称】 村松 貞男

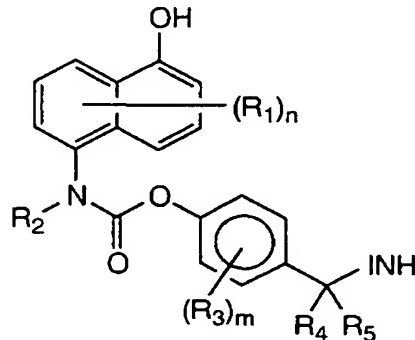
【選任した代理人】
【識別番号】 100092196
【弁理士】
【氏名又は名称】 橋本 良郎
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-307215
【出願日】 平成14年10月22日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011567
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800696

【書類名】特許請求の範囲

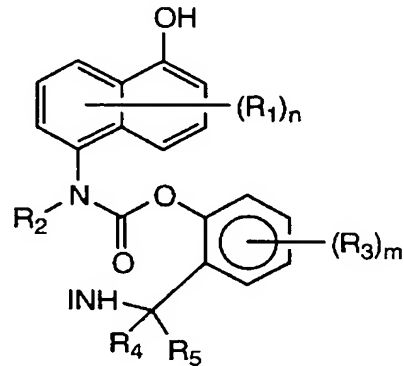
【請求項 1】

支持体上に、各々感色性が同じで感度の異なる 2 層以上の感光性乳剤層より構成される単位青感性ハロゲン化銀乳剤層、単位緑感性ハロゲン化銀乳剤層および単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー感光材料において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が下記一般式 (I) または一般式 (II) で表される化合物を少なくとも 1 種含み、かつ該感光性乳剤層の少なくとも 1 層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の 60 % 以上がアスペクト比 5.0 以上の平板状粒子によって占められていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化 1】



(I)



(II)

式中、 R_1 はナフタレン環に置換可能な置換基を表し、 n は 0 から 6 の整数を表し、 n が 2 以上のとき、各 R_1 は同一であっても異なってもよい。 R_2 はアルキル基またはアリール基を表す。 R_2 は R_1 と結合して環を形成しても良い。 R_3 はアリールオキシ環に結合した m 個の独立した置換基であり、すべての R_3 のハメットの置換基定数 σ_p 値の総和が 0.1 以上になるように選ばれ、ここで、 R_3 は R_5 と結合して環を形成しても良い。 m は 1 から 3 の整数を表わす。 m が 2 又は 3 のとき、各 R_3 は同一であっても異なっても良い。 R_4 および R_5 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基（シクロアルキルを含む）、アルケニル基（シクロアルケニルを含む）、アルキニル基、もしくはアリール基を表す。 INH はメルカプトテトラゾール誘導体、メルカプトトリアゾール誘導体、メルカプトチアジアゾール誘導体、メルカプトオキサジアゾール誘導体、メルカプトチアゾール誘導体、メルカプトオキサゾール誘導体、メルカプトイミダゾール誘導体、メルカプトベンズイミダゾール誘導体、メルカプトベンゾチアゾール誘導体、メルカプトベンズオキサゾール誘導体、テトラゾール誘導体、1, 2, 3-トリアゾール誘導体、1, 2, 4-トリアゾール誘導体もしくはベンゾトリアゾール誘導体の残基を表す。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料****【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは、高感度で粒状性鮮鋭性に優れ、色再現良好な写真感光材料に関するものである。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、カラーネガフィルムのユーザーベネフィットを高めるためにますます高感度化が求められているが、近年、様々な露光条件に対して手軽にかつ簡単に対応できるレンズ付フィルムやズーム機能付コンパクトカメラの浸透により、特定写真感度（ISO感度）800以上の高感度フィルムの常用化が確実に行われてきた。

【0 0 0 3】

一方でハロゲン化銀写真感光材料の性能として、感度に次いで鮮鋭性と色再現性は重要である。鮮鋭性および色再現性を改良する手段として発色現像主薬の酸化体とカップリング反応して現像抑制剤を放出するDIRカプラーが知られている。これらを乳剤中に含有することにより、エッジ効果による鮮鋭性の改良および重層効果による色再現性の改良がなされることが知られている。（例えば特許文献1）しかし、これら特許に記載のDIRカプラーは、現像主薬酸化体とのカップリング反応により現像抑制剤が放出されると同時にアゾメチン色素も形成されるため、これらのDIRカプラーの使用層および使用量は大きく制約されることとなり、汎用性の高い技術とはいえない。

【0 0 0 4】

この問題を解決するための一つの手段として現像主薬酸化体とカップリング反応後、現像主薬由来の窒素原子による分子内求核置換反応により、環化生成物を形成するとともに現像抑制剤を放出するDIRカプラーが提案されている（例えば特許文献2）。該特許記載のDIRカプラーは、実質的に色像を形成することなく現像抑制剤を放出することができるため、使用層の制約がなく、汎用性の高い技術といえる。

【0 0 0 5】

一方、ISO感度320以上の感光材料で、支持体より最も離れた乳剤層にアスペクト比5以上で、かつ転位線を有する平板状粒子を用いることにより、高感度で粒状および鮮鋭性が良く、圧力耐性に優れるという技術が開示されている（例えば特許文献3）。しかしながら、この技術によりDIRカプラーによるエッジ効果や重層効果を発現させることは難しくなっており、上記特許に記載のDIRカプラーの性能でも高感度感材においては不十分であり、従来の技術では高感度感材において十分な鮮鋭性、色再現性を発現することは難しかった。

【0 0 0 6】

【特許文献1】 特開平4-278942号公報

【0 0 0 7】

【特許文献2】 欧州特許第950922A1号明細書

【0 0 0 8】

【特許文献3】 特開平5-341459号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 9】**

本発明の目的は高感度で鮮鋭性、粒状性に優れ、色再現性が十分に改良されたカラー写真感光材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0 0 1 0】**

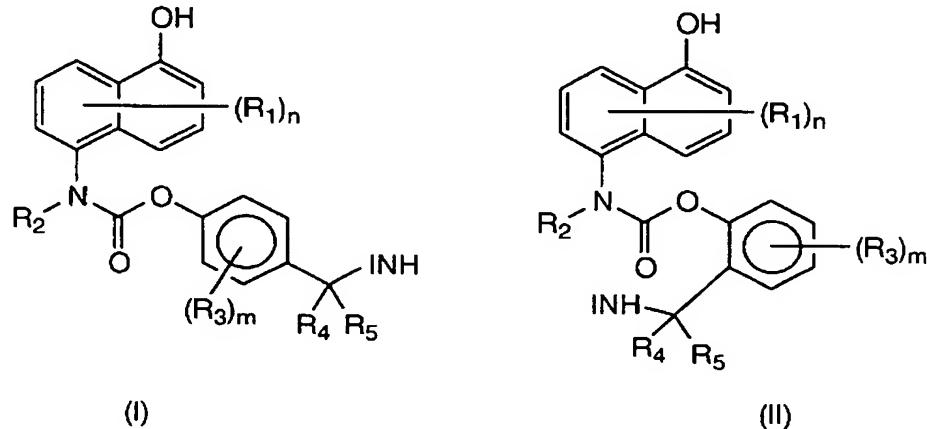
発明者らが鋭意検討した結果、本発明の上記目的は、下記の構成により達成することが

できた。

(1) 支持体上に、各々感度の異なる2層以上の感色性層より構成される単位青感性ハロゲン化銀乳剤層、単位緑感性ハロゲン化銀乳剤層および単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー感光材料において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が下記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物を少なくとも1種含み、かつ該感色性乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比5.0以上の平板状粒子によって占められていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】

【化2】



【0012】

式中、 R_1 はナフタレン環に置換可能な置換基を表し、 n は0から6の整数を表し、 n が2以上のとき、各 R_1 は同一であっても異なってもよい。 R_2 はアルキル基またはアリール基を表す。 R_1 は R_2 と結合して環を形成しても良い。 R_3 はアリールオキシ環に結合した m 個の独立した置換基であり、すべての R_3 のハメットの置換基定数 σ_p 値の総和が0.1以上になるように選ばれ、ここで、 R_3 は R_5 と結合して環を形成しても良い。 m は1から3の整数を表す。 m が2又は3のとき、各 R_3 は同一であっても異なってもよい。 R_4 および R_5 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基(シクロアルキルを含む)、アルケニル基(シクロアルケニルを含む)、アルキニル基、もしくはアリール基を表す。 INH はメルカプトテトラゾール誘導体、メルカプトトリアゾール誘導体、メルカプトチアジアゾール誘導体、メルカプトオキサジアゾール誘導体、メルカプトチアゾール誘導体、メルカプトオキサゾール誘導体、メルカプトイミダゾール誘導体、メルカプトベンズイミダゾール誘導体、メルカプトベンゾチアゾール誘導体、メルカプトベンズオキサゾール誘導体、テトラゾール誘導体、1,2,3-トリアゾール誘導体、1,2,4-トリアゾール誘導体もしくはベンゾトリアゾール誘導体の残基を表す。

【0013】

(2) 前記ハロゲン化銀カラー感光材料において、感光性乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比8.0以上の平板状粒子によって占められていることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】

(3) 前記の平板状ハロゲン化銀粒子が、1粒子あたり10本以上の転位線を有することを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性乳剤層の少なくとも1層に含まれる乳剤が、(111)面を主平面とする平板状粒子であって、該平板状粒子の最表層の沃化銀含有率を主平面部で I_1 モル%、側面部で I_2 モル%とした時に、 $I_2/I_1 < 1$ である粒子が、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上を占めていることを特徴とする(1)乃至(3)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0015】

(5) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、ISO感度640以上であることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料において用いるDIRカラーについて詳しく説明する。

上記一般式(I)および(II)において、R₁はナフタレンに置換可能な置換基であり、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル、ビスシクロアルキルを含む)、アルケニル基(シクロアルケニル、ビスシクロアルケニルを含む)、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0017】

更に詳しくは、R₁は、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。アルキル基(好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル)、ビスシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル)、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含する。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)もこのような概念のアルキル基を表す。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。アルケニル基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビスシクロアルケニル基(置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル)〕、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、ベンゼンのような芳香族環が縮合していてもよく、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、ピロリジニル、ピロリジノ、モルホリニル、モルホリノ)、シア

ノ基、ニトロ基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*t*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、複素環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換の複素環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、*N*, *N*-ジメチルカルバモイルオキシ、*N*, *N*-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、*N*, *N*-ジー-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ、*N*-*n*-オクチルカルバモイルオキシ）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、*t*-ブトキシカルボニルオキシ、*n*-オクチルカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、*p*-(*n*-ヘキサデシルオキシ)フェノキシカルボニルオキシ）、アシルアミノ基（好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ- (*n*-オクチルオキシフェニル)カルボニルアミノ）、アミノカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、*N*, *N*-ジメチルアミノカルボニルアミノ、*N*, *N*-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、*t*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、*N*-メチル-メトキシカルボニルアミノ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m*-(*n*-オクチルオキシ)フェノキシカルボニルアミノ）、スルファモイルアミノ基（好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、*N*, *N*-ジメチルスルファモイルアミノ、*N*-*n*-オクチルスルファモイルアミノ）、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノ）、アルキルチオ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ヘキサデシルチオ）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ）、複素環チオ基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換の複素環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ）、スルファモイル基（好ましくは炭素数2から30の置換のスルファモイル基、例えば、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル、*N*-(*N*'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基（好まし

くは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-(n-オクチルオキシ)フェニルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-(t-ブチル)フェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-(n-オクチル)カルバモイル、N-(o-メトキシフェニル)カルバモイル)、N-(o-テトラデシルオキシフェニル)カルバモイル)、N-(p-アシルアミノフェニル)メトキシフェニル)カルバモイル)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換ホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換ホスフィニル基、例えば、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換ホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換ホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換シリル基、例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)を表わす。

【0018】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0019】

R₁は好ましくは、ハロゲン原子、シアノ基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基であり、より好ましくは、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基であり、特に好ましくはカルバモイル基である。

nは0から6の整数を表し、nが2以上のとき、各R₁は同一であっても異なってもよい。nは好ましくは1であり、このときR₁は一般式(I)における水酸基のα位に置換していることが好ましい。

【0020】

R₂はアルキル基またはアリール基を表す。アルキル基およびアリール基のさらに詳しい説明は上記R₁で述べたものと同義である。R₂は好ましくは炭素数1から30の置換または無置換のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数1から20の無置換のアルキル基である。R₂は、R₁と結合して環を形成することができる。環の員数は、5～7員環が好ましい。

【0021】

R₃は上記R₁で述べたものと同義であるが、それぞれのハメットの置換基定数 σ_p 値の総和が0.1以上となるように選ばれる。

ハメットの置換基定数 σ_p 値の総和は、好ましくは0.1～1.6であり、更に好ましくは0.1～1.0であり、特に好ましくは0.2～0.8である。この σ_p 値がこの範囲にあることで、好ましい現像抑制剤の放出タイミングが得られる。 σ_p 値が正に大きな値であると放出のタイミングが遅れ、小さな値であると早くなる。

【0022】

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数について若干説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L.P.ハメットにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値の多くは一般的な成書に見出すことができるが、例えばJ.A.Dean編、「Langeのハンドブック オブ ケミストリー」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。今後、 σ_p 値、 σ_m 値はこの意味を表す。

【0023】

R₃は好ましくは、アルキル基、アルケニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基から選ばれ、より好ましくは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基から、特に好ましくはハロゲン原子、ニトロ基から選ばれる。

【0024】

ここで、R₃はR₅と結合して環を形成しても良い。該環は置換基を有していてもよく、好ましくは5～6員環である。

mは1から3の整数を表し、好ましくは1、2である。mが2又は3のとき、各R₃は同一であっても異なっても良い。

R₄及びR₅はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基(シクロアルキルを含む)、アルケニル基(シクロアルケニルを含む)、アルキニル基、アリール基を表す。

【0025】

更に詳しくは、R₄及びR₅は、水素原子、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。アルキル基(好ましくは炭素数1から8のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から8の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル)〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。アルケニル基(好ましくは炭素数2から8の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭素数3から8の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から8のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)〕、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から8の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、アリール基(好ましくは炭素数6から12の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル)を表す。

【0026】

R₄及びR₅は好ましくは、水素原子またはアルキル基である。

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り以下の置換基でさらに

置換されていても良い。すなわち、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル、ヘキシル）、アルケニル基（例えば、ビニル）、アルキニル基（例えば、エチニル）、アリール基（例えば、フェニル、トリル、ナフチル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ）、アシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル）、アルキルまたはアリールスルホニル基（例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、N-メチルアミノカルボニル、N,N-ジメチルアミノカルボニル、N-フェニルアミノカルボニル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトシキカルボニル、オクチルオキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、ブトキシカルボニルアミノ）、アミノカルボニルアミノ基（例えば、N-メチルアミノカルボニルアミノ、N-フェニルアミノカルボニルアミノ）が挙げられる。

【0027】

INHは、メルカプトテトラゾール誘導体、メルカプトトリアゾール誘導体、メルカプトチアジアゾール誘導体、メルカプトオキサジアゾール誘導体、メルカプトチアゾール誘導体、メルカプトオキサゾール誘導体、メルカプトイミダゾール誘導体、メルカプトベンズイミダゾール誘導体、メルカプトベンゾチアジアゾール誘導体、メルカプトベンズオキサゾール誘導体、テトラゾール誘導体、1, 2, 3-トリアゾール誘導体、1, 2, 4-トリアゾール誘導体もしくはベンゾトリアゾール誘導体の残基を表す。

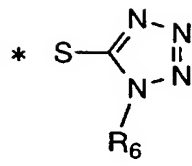
【0028】

好ましくはメルカプトテトラゾール誘導体、メルカプトトリアゾール誘導体、メルカプトチアジアゾール誘導体、メルカプトオキサジアゾール誘導体の残基を表す。

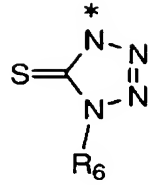
以下に、INHにより表わされる上記誘導体の残基の具体例を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。ここで、INHは下記式中の*でDIRカプラーと結合可能である。

【0029】

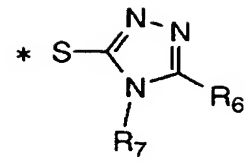
【化 3】



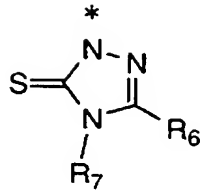
(a-1)



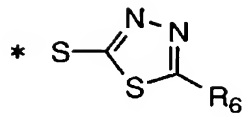
(a-2)



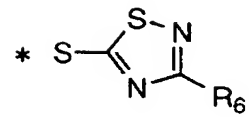
(b-1)



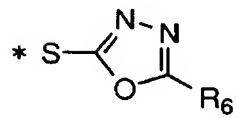
(b-2)



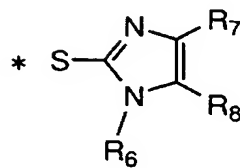
(c)



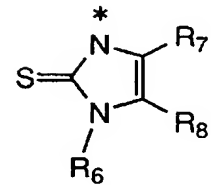
(d)



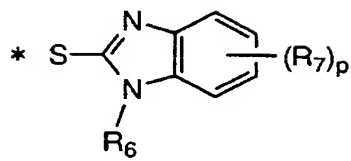
(e)



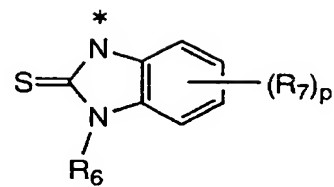
(f-1)



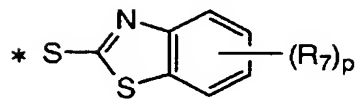
(f-2)



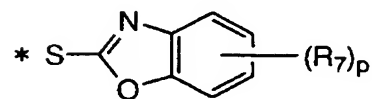
(g-1)



(g-2)



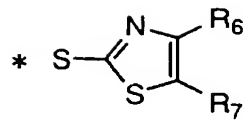
(h)



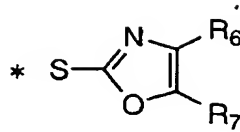
(i)

【 0 0 3 0 】

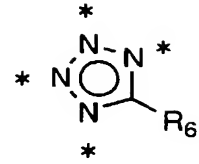
【化 4】



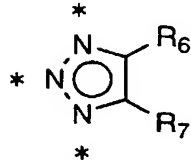
(j)



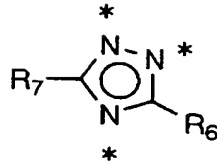
(k)



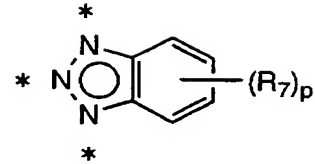
(l)



(m)



(n)



(o)

【0031】

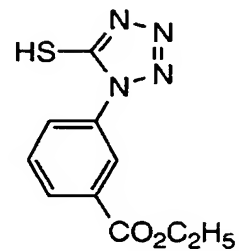
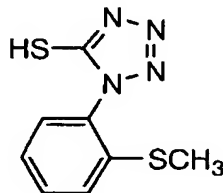
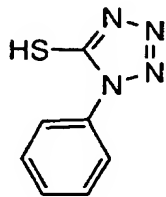
式中、 $R_6 \sim R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $R_6 \sim R_8$ により表される置換基の例は、上述した、 $R_1 \sim R_5$ で表される基が水素原子を有する場合に。これを取り去りさらに置換されているときの置換基の例として挙げたものと同じである。 p は0から4の整数を表し、好ましくは0～2である。

【0032】

以下に好ましいINHを提供する誘導体の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

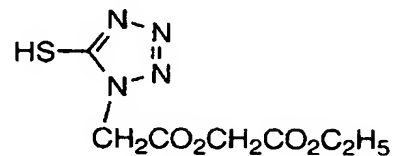
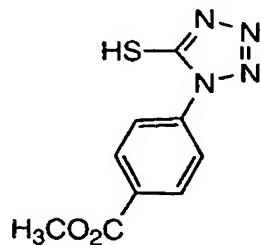
【0033】

【化 5】



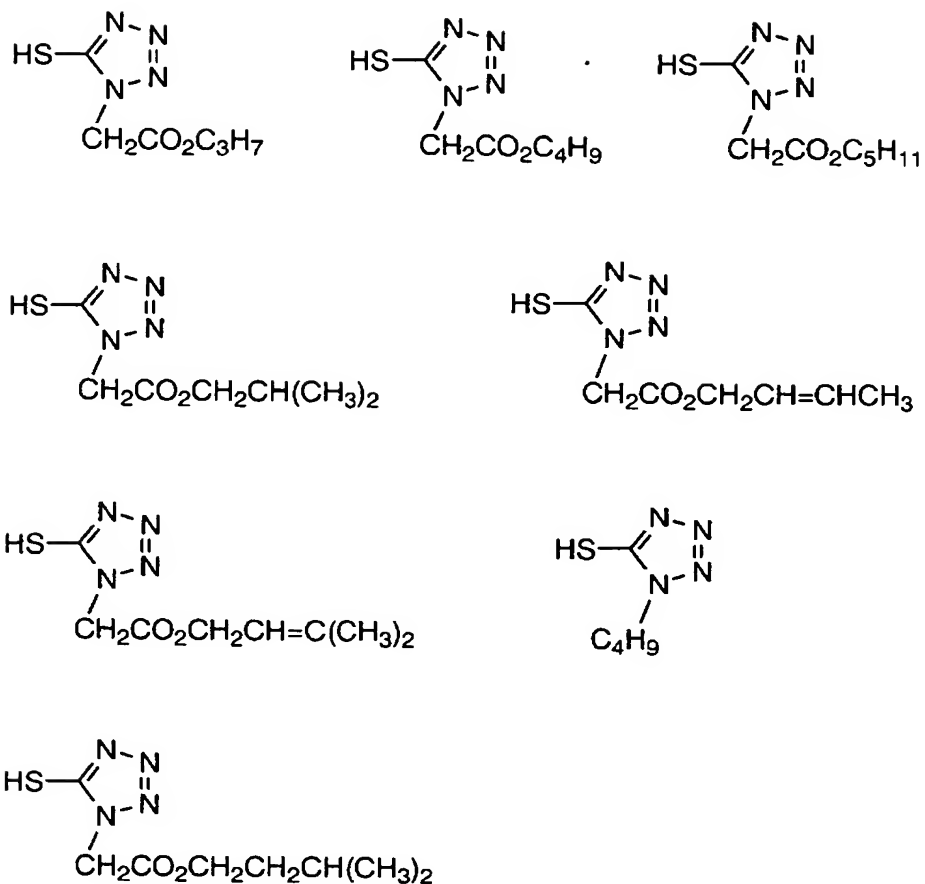
【0034】

【化 6】



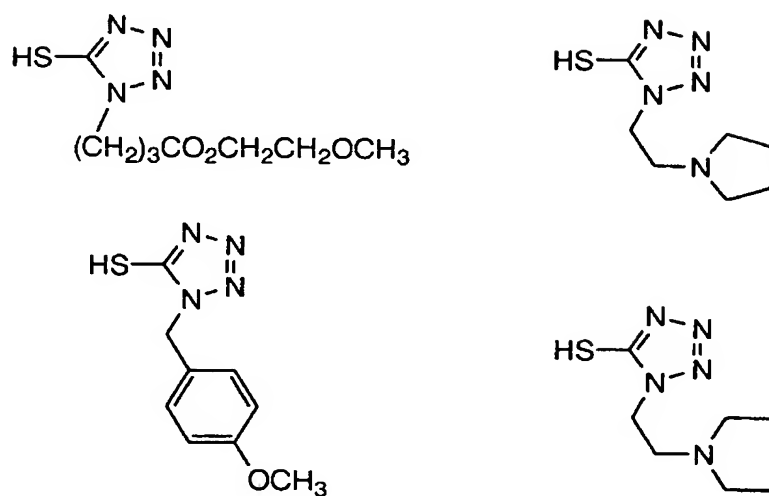
【0035】

【化 7】



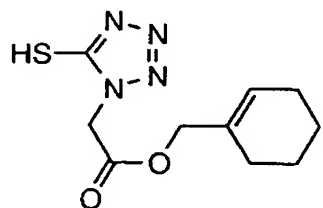
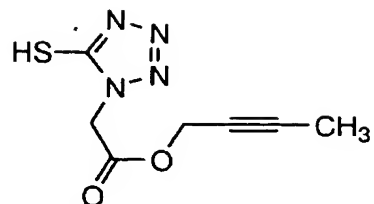
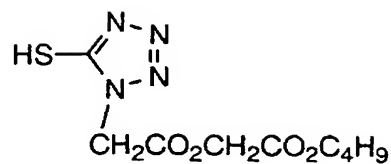
【0036】

【化 8】



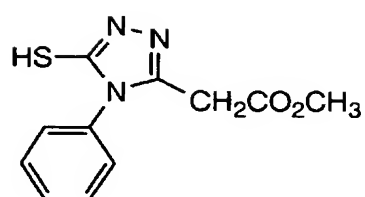
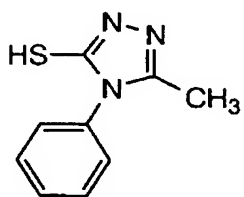
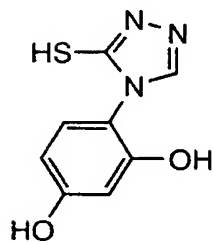
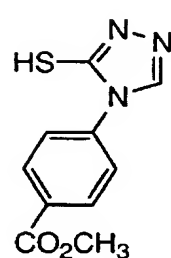
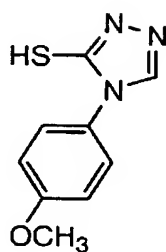
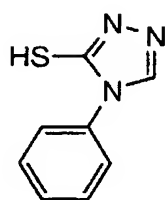
【0037】

【化 9】



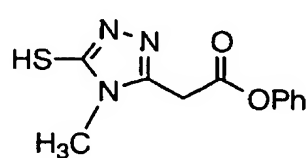
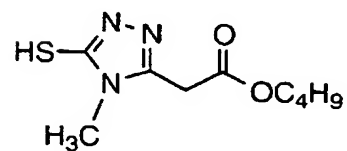
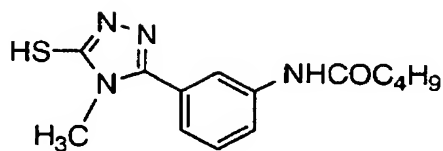
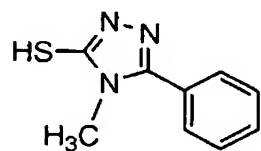
【0038】

【化 10】



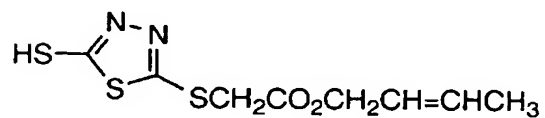
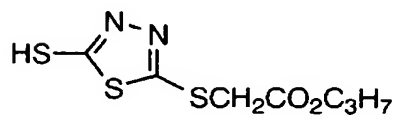
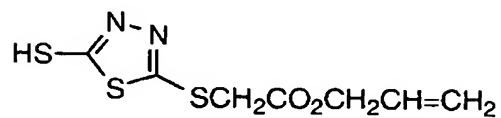
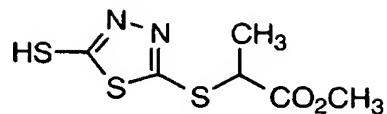
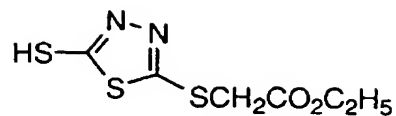
【0039】

【化 11】



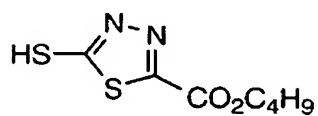
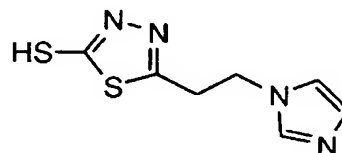
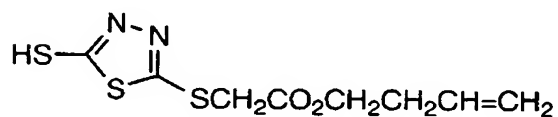
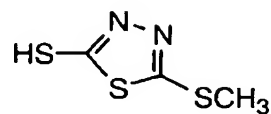
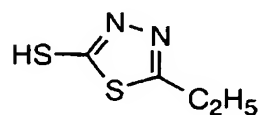
【0040】

【化 1 2】



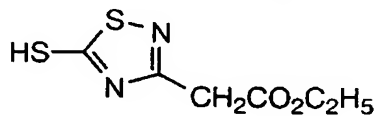
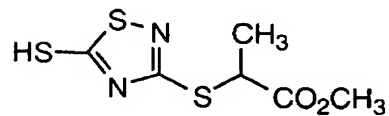
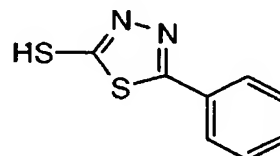
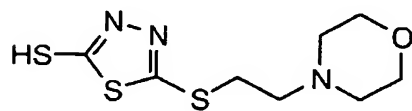
【0041】

【化 1 3】



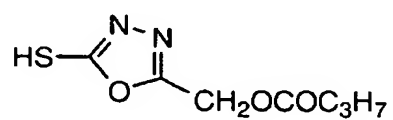
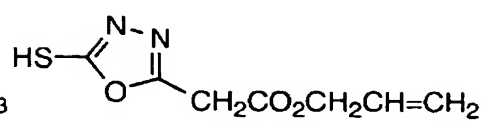
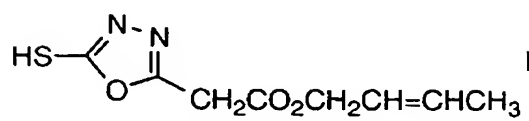
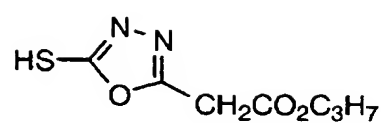
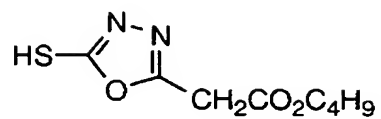
【0042】

【化 1 4】



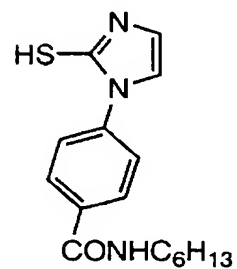
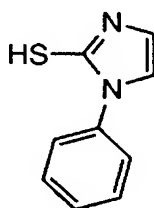
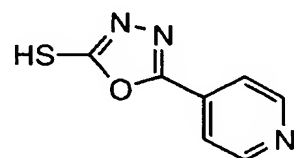
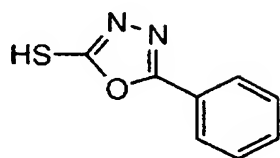
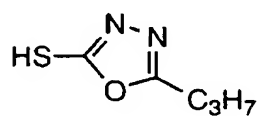
【0043】

【化 15】



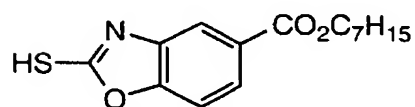
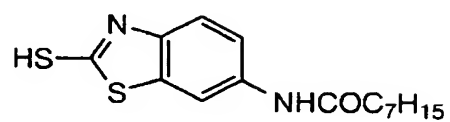
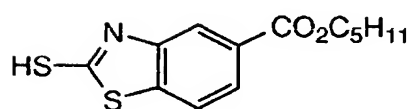
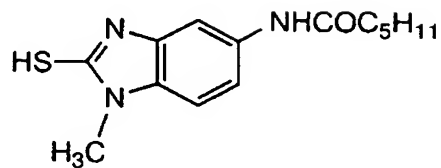
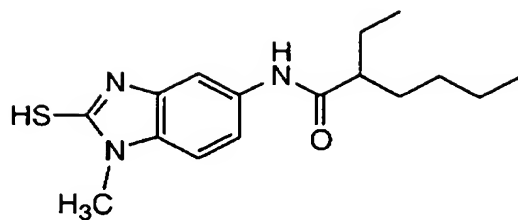
【0044】

【化 16】



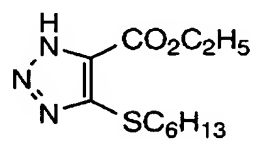
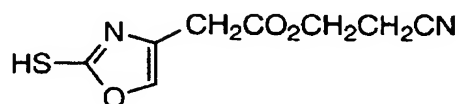
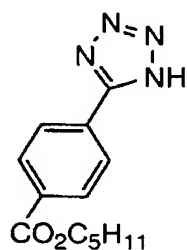
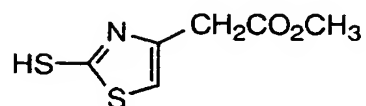
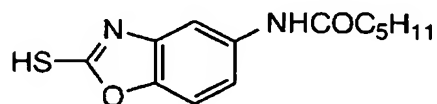
【0045】

【化 17】



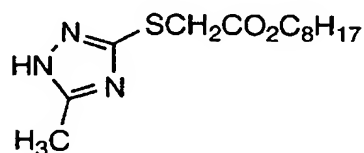
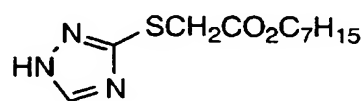
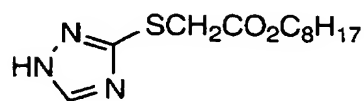
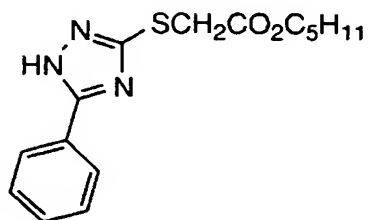
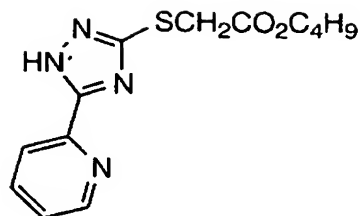
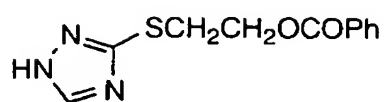
【0046】

【化 18】



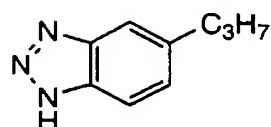
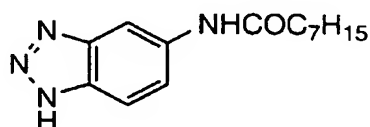
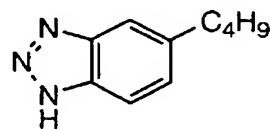
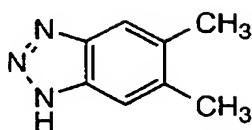
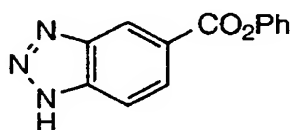
【0047】

【化 19】



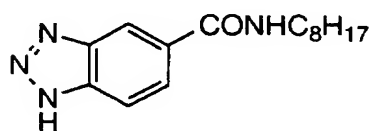
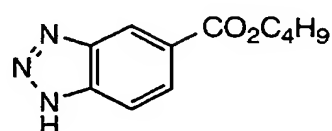
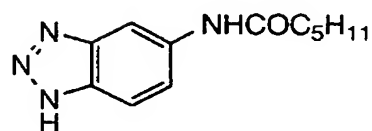
【0048】

【化 20】



【0049】

【化 21】



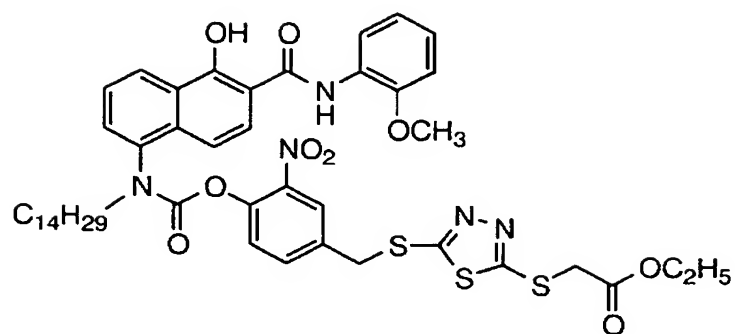
【0050】

以下に本発明の一般式 (I) で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

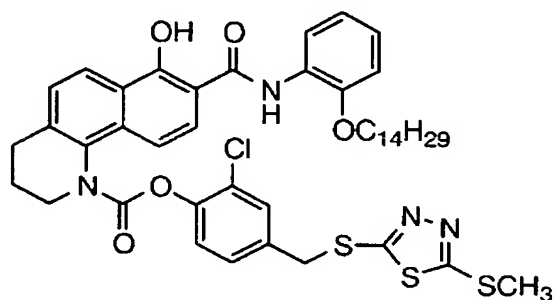
【0051】

【化 22】

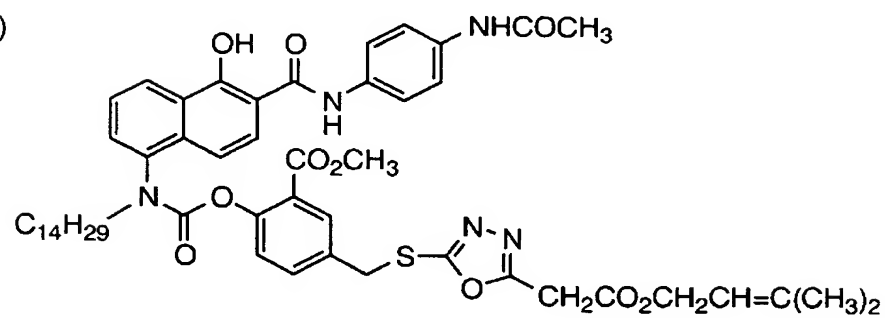
(1)



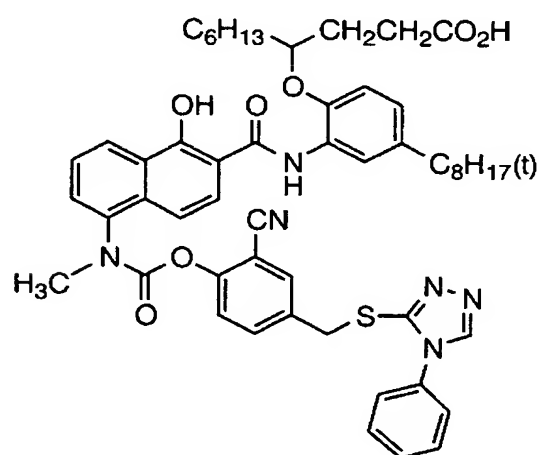
(2)



(3)



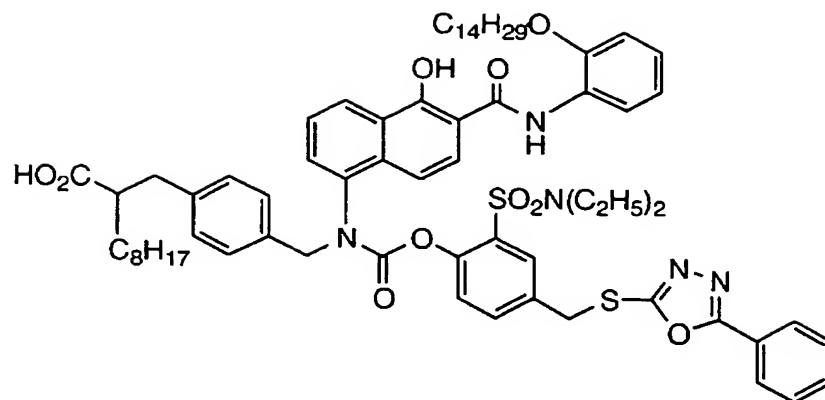
(4)



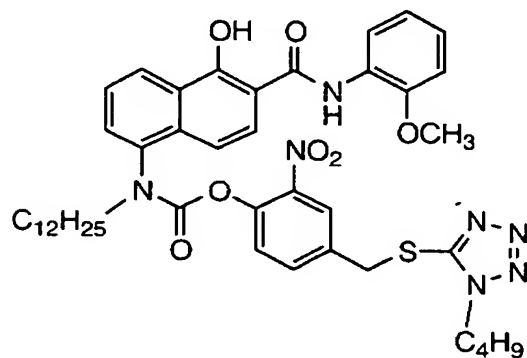
【0052】

【化 2 3】

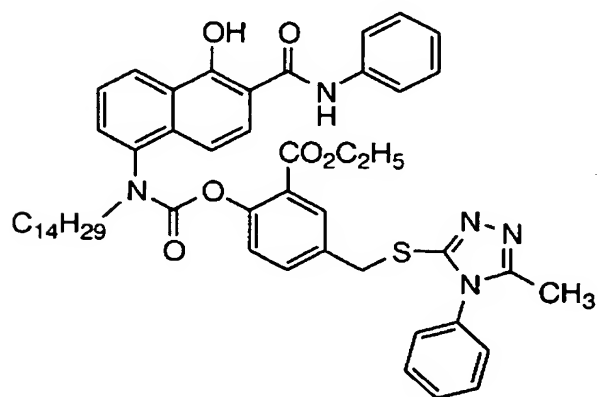
(5)



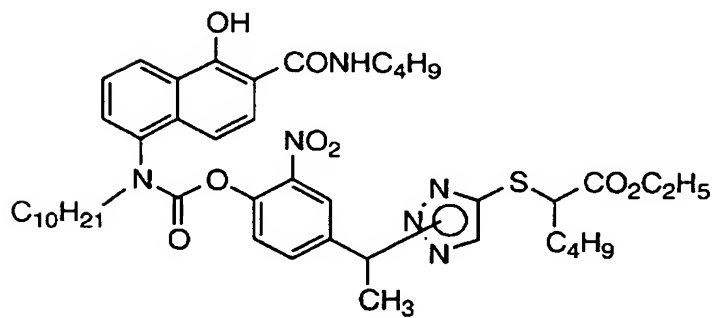
(6)



(7)

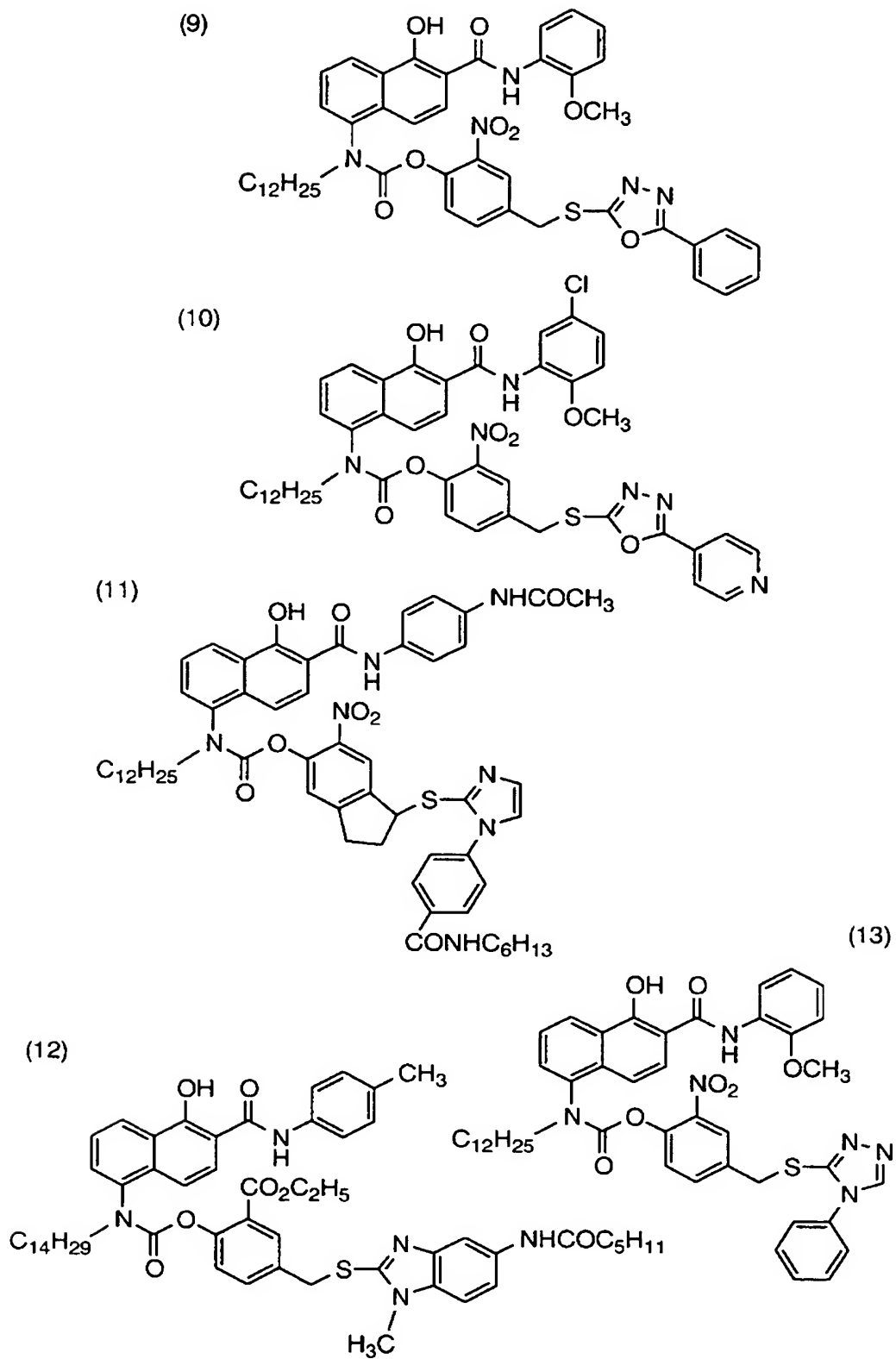


(8)



【 0 0 5 3 】

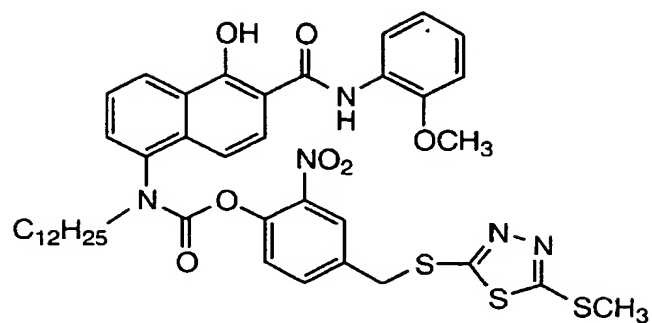
【化 2 4】



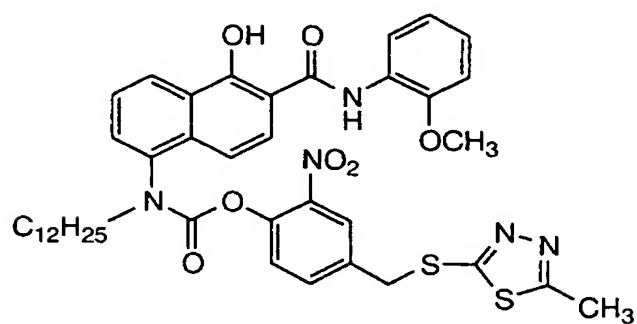
【 0 0 5 4 】

【化 25】

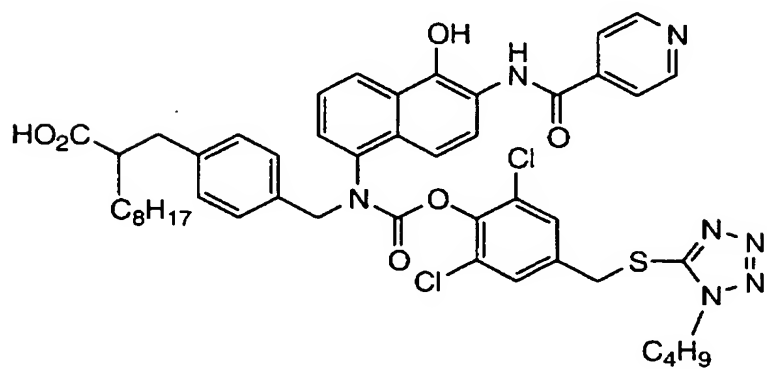
(14)



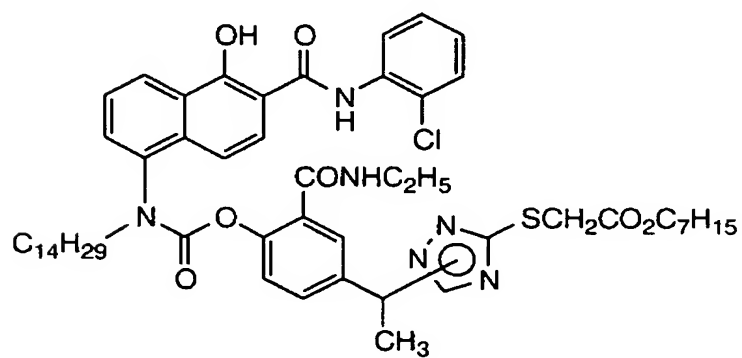
(15)



(16)

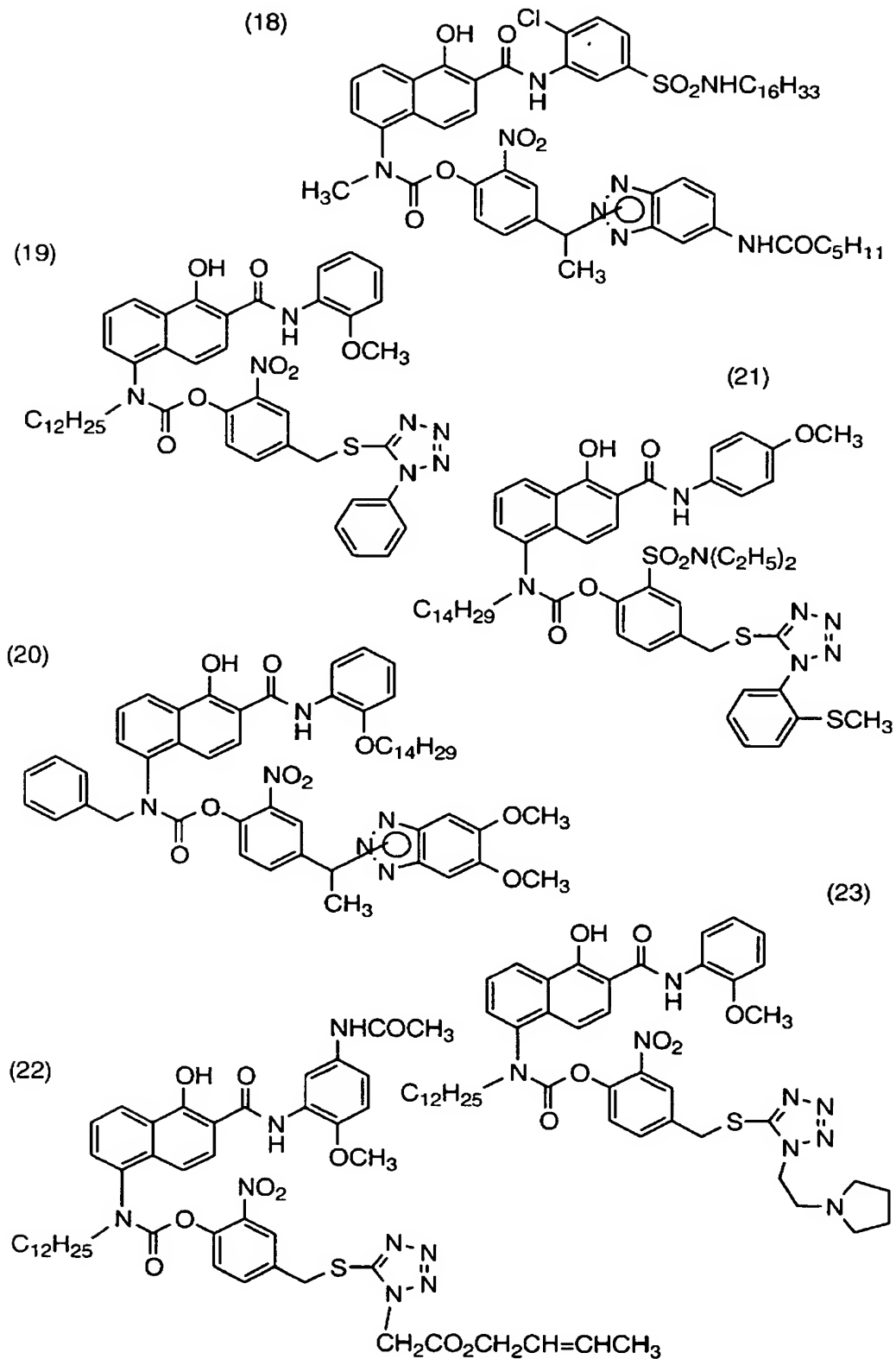


(17)



【0055】

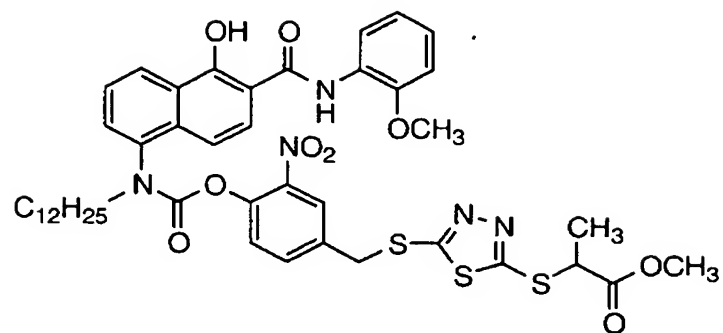
【化 26】



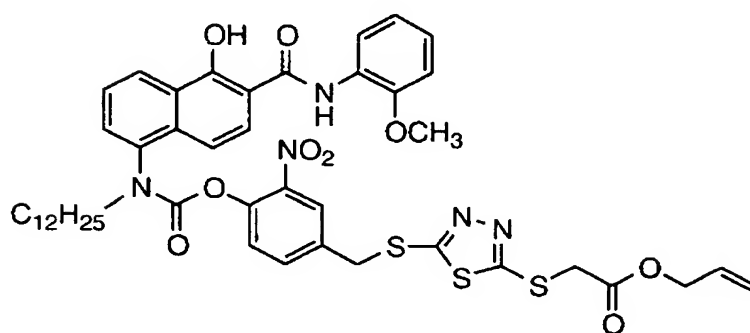
【0056】

【化 28】

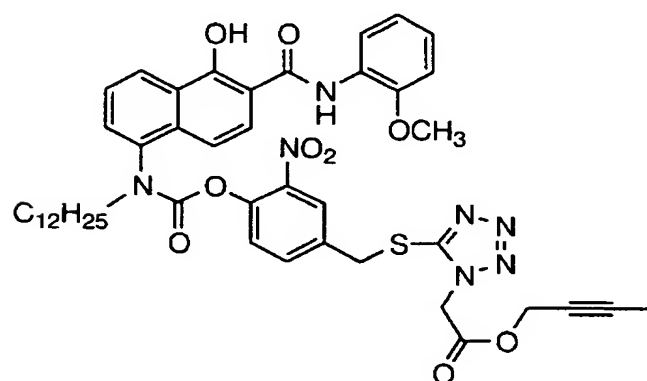
(29)



(30)



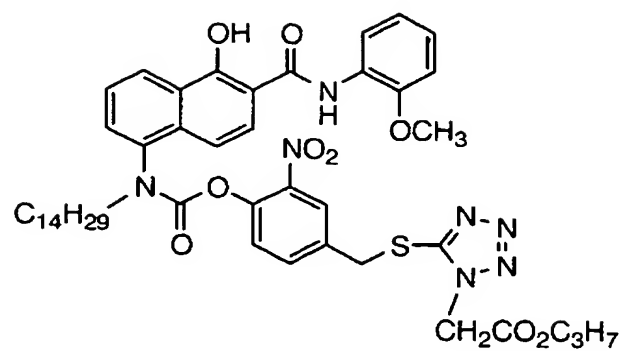
(31)



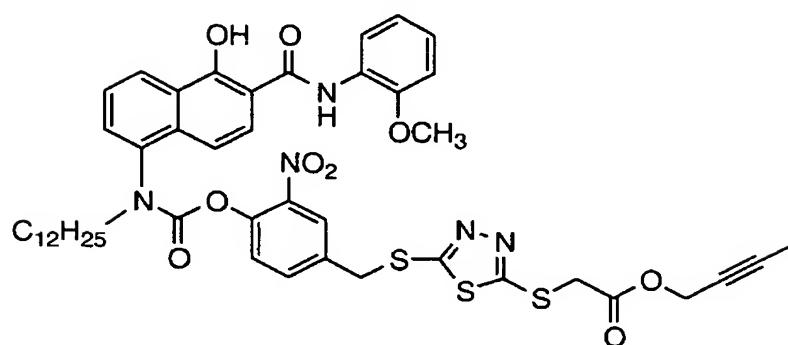
【0058】

【化 29】

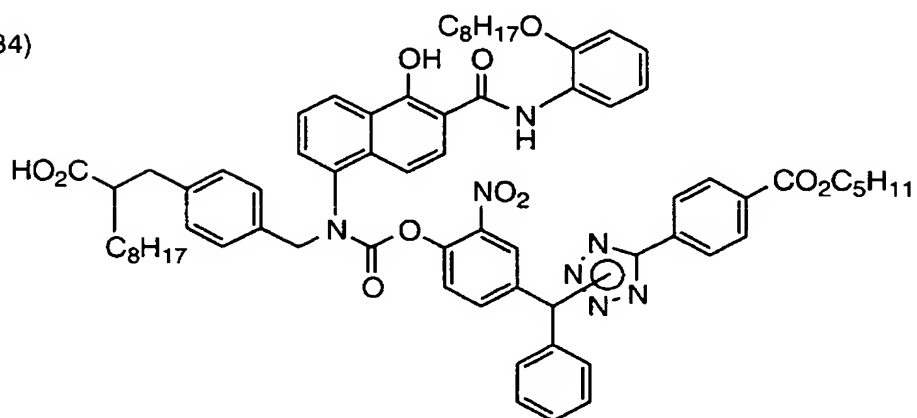
(32)



(33)



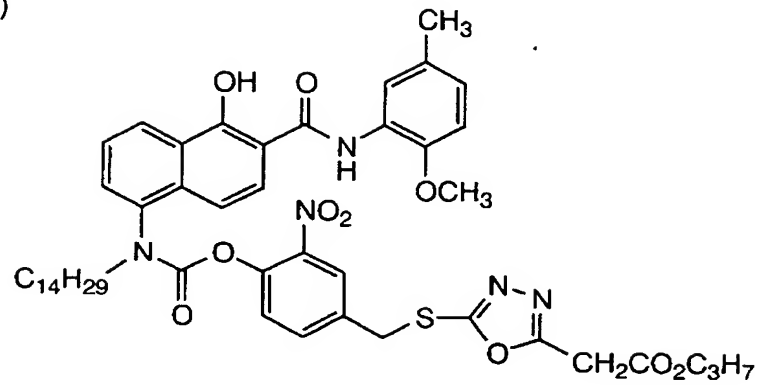
(34)



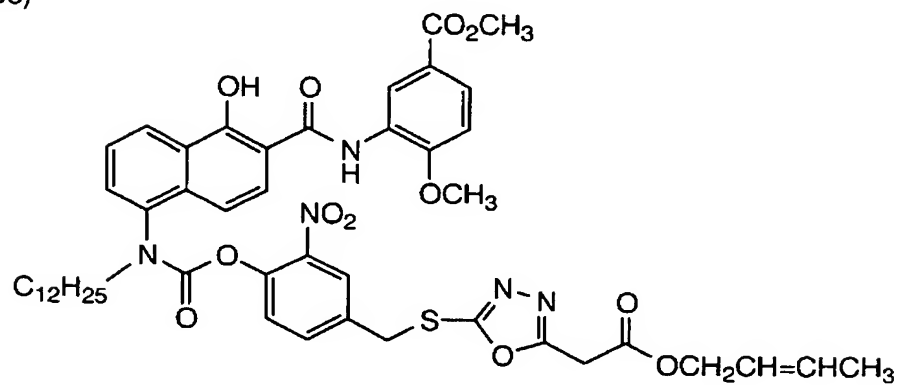
【0059】

【化 30】

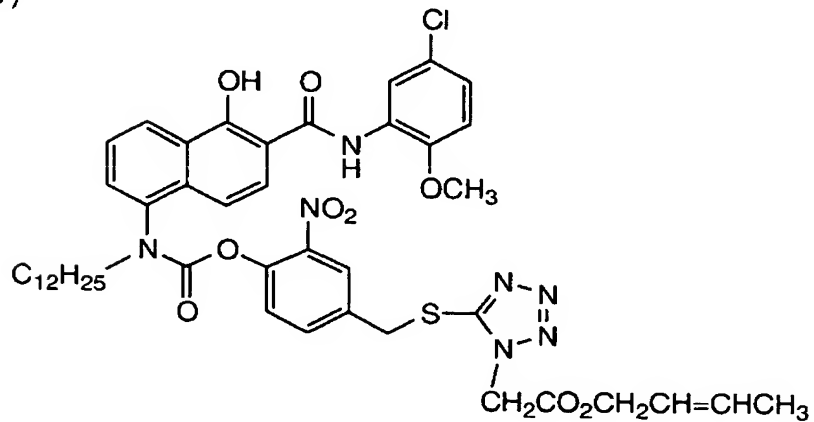
(35)



(36)



(37)



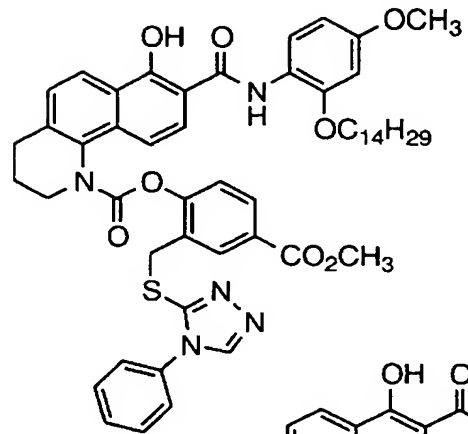
【0060】

以下に本発明の一般式 (II) で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

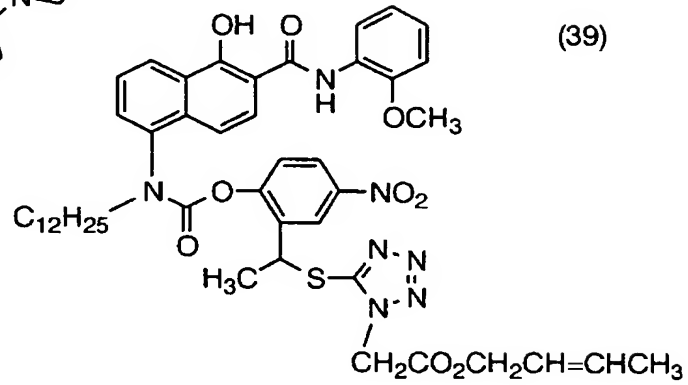
【0061】

【化 3 1】

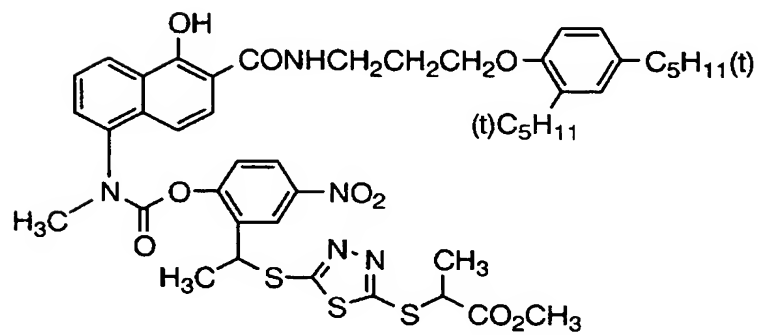
(38)



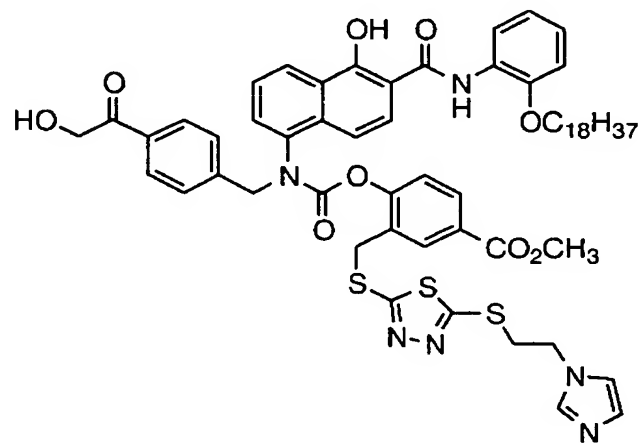
(39)



(40)



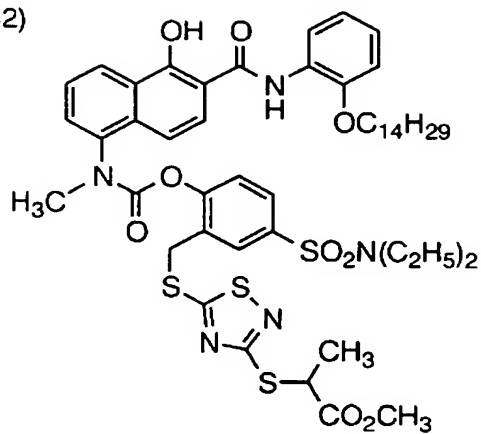
(41)



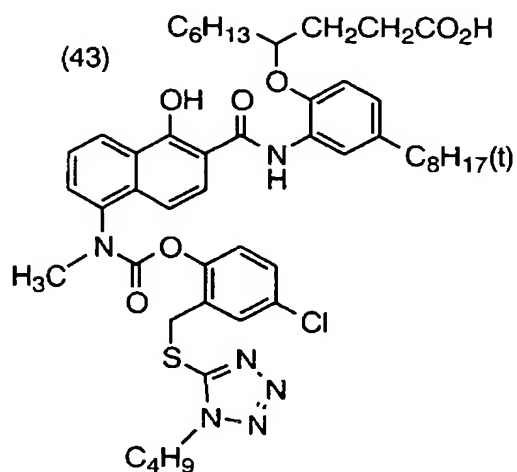
【 0 0 6 2 】

【化 3 2】

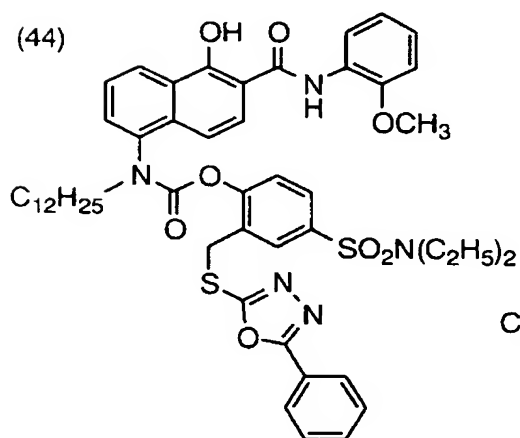
(42)



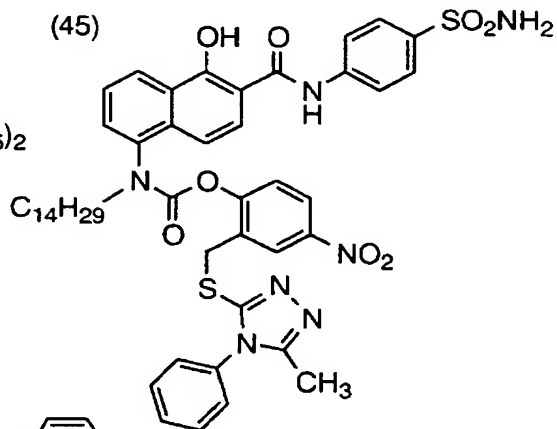
(43)



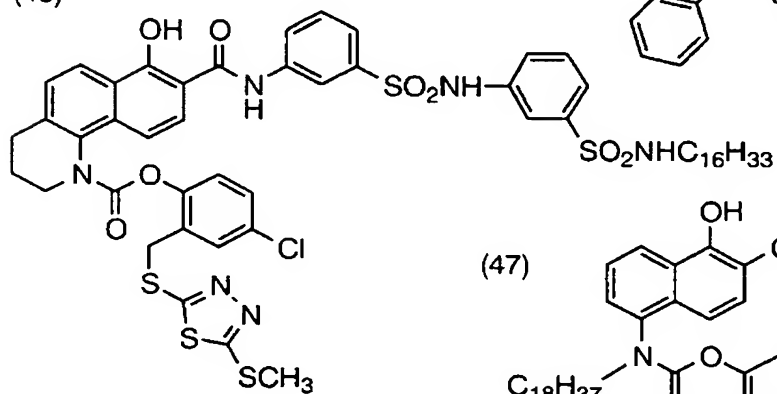
(44)



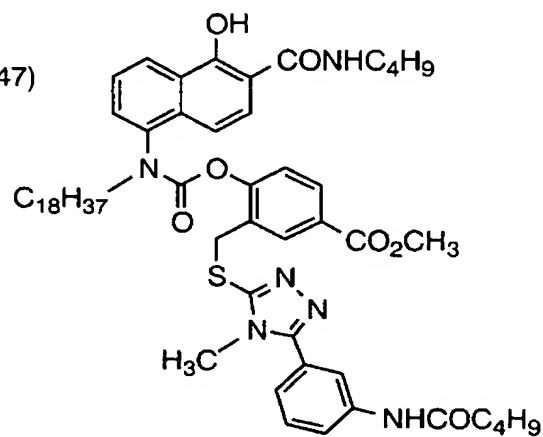
(45)



(46)



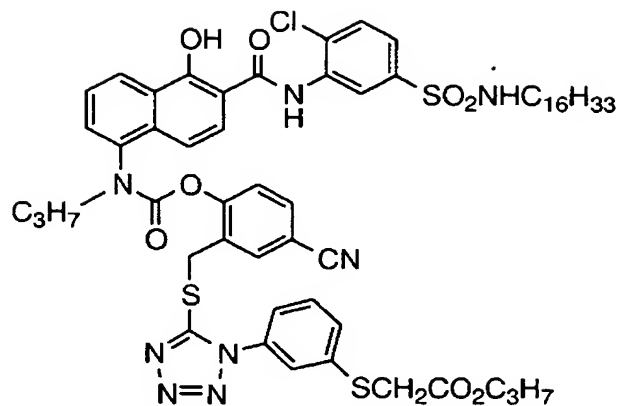
(47)



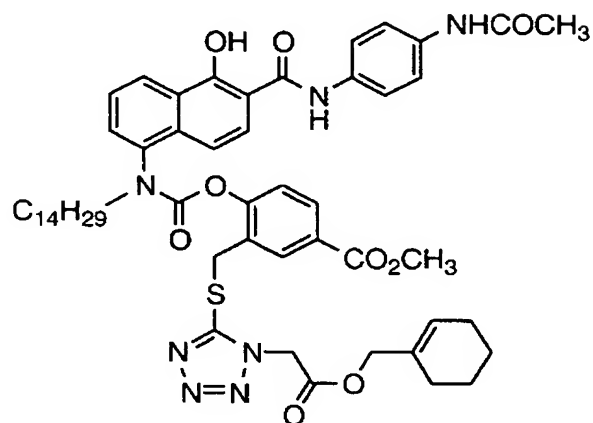
【 0 0 6 3 】

【化 3 3】

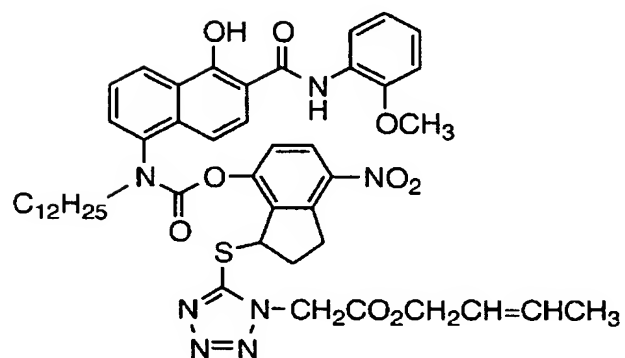
(48)



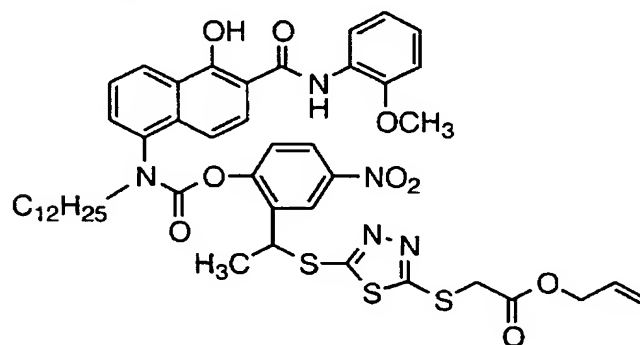
(49)



(50)



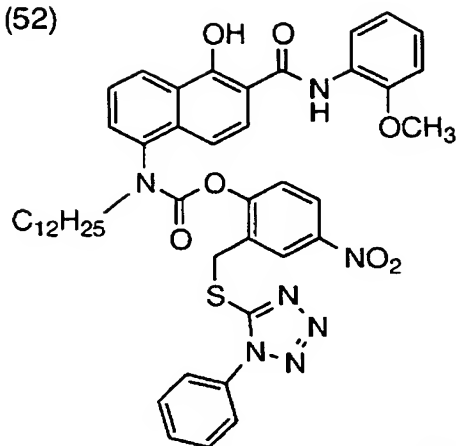
(51)



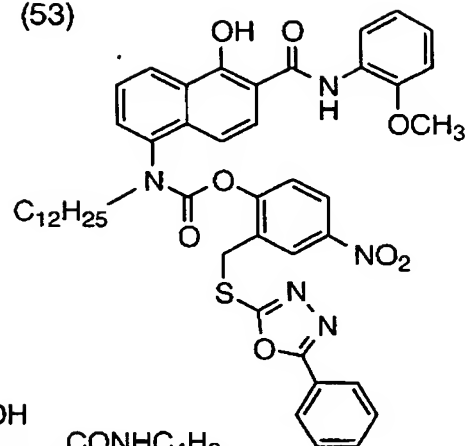
【 0 0 6 4 】

【化 3 4】

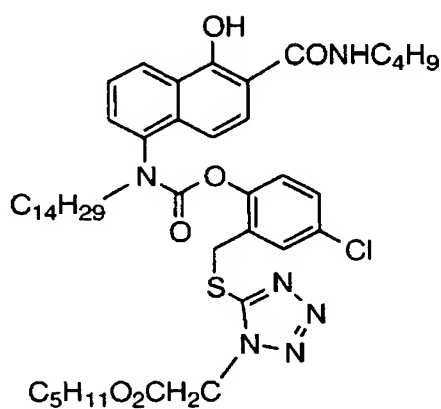
(52)



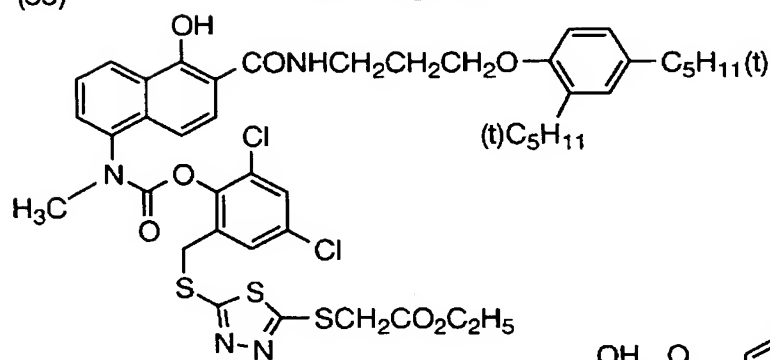
(53)



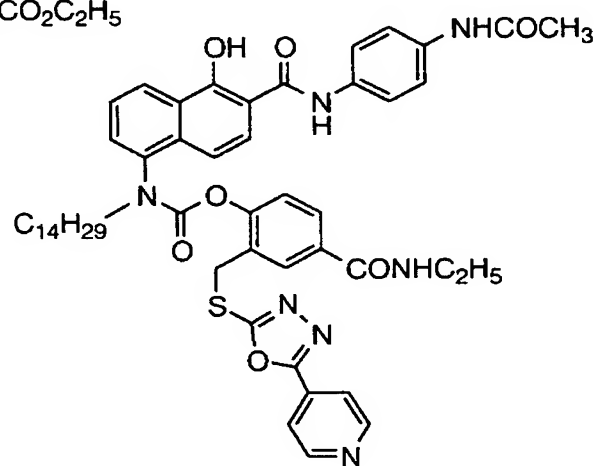
(54)



(55)

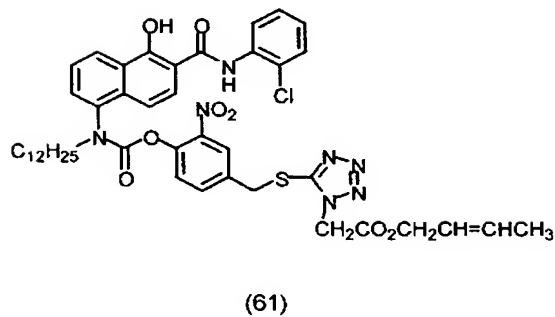
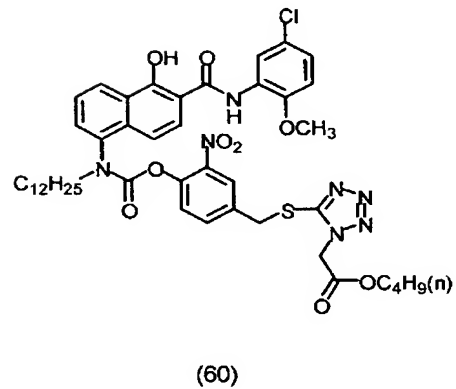
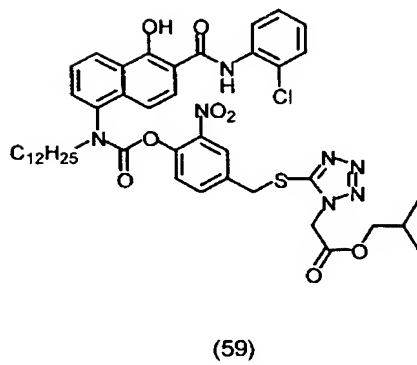
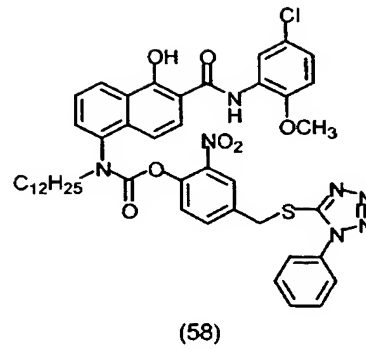
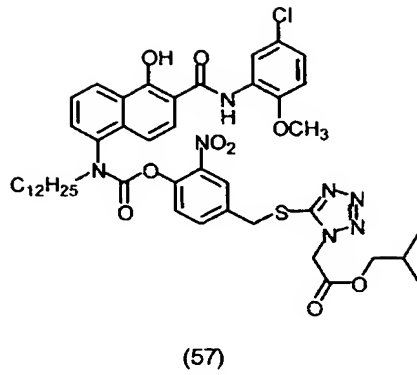


(56)



【 0 0 6 5 】

【化 3 5】



【 0 0 6 6】

以下に本発明のカプラーの具体的合成法を述べる。

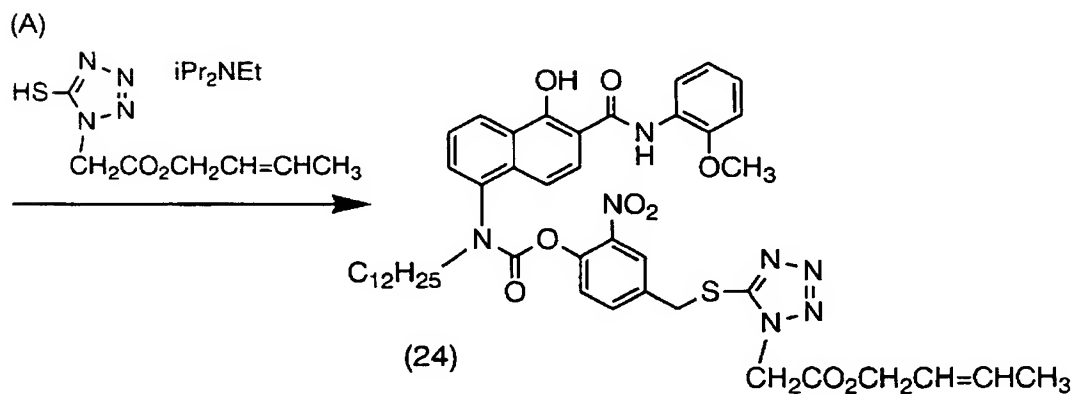
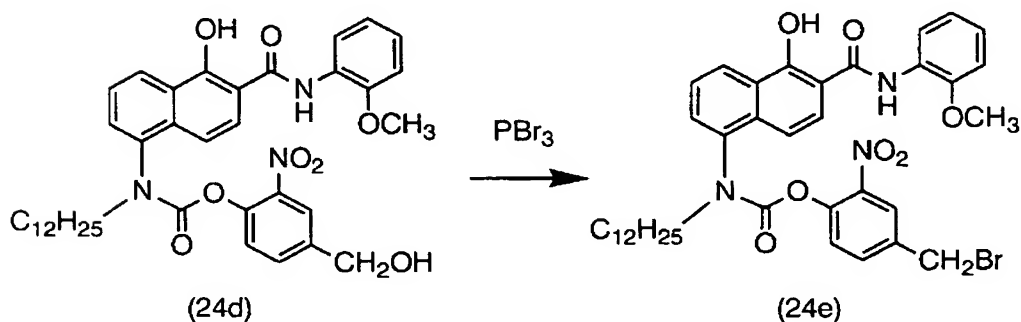
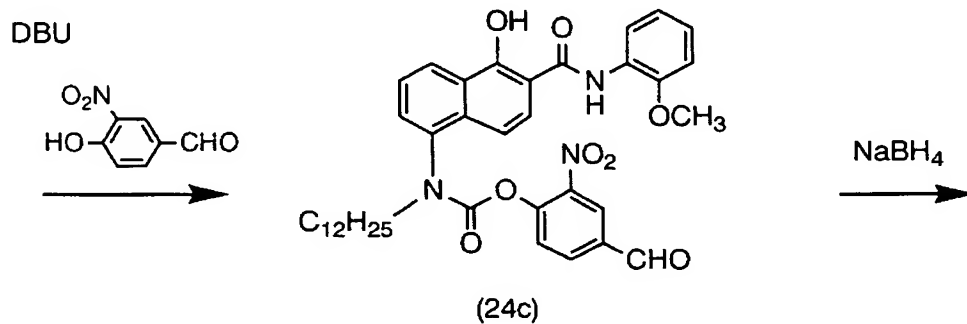
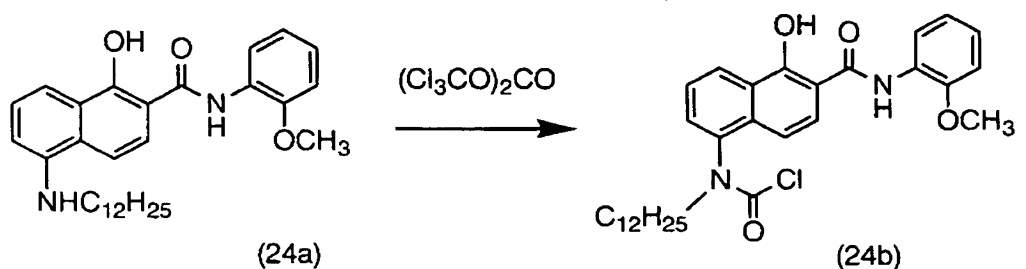
化合物例 (24) のカプラーの合成

以下のスキームにしたがって、化合物例 (24) のカプラーを合成した。

【 0 0 6 7】

【化 3 6】

化合物 (24) のカブラー合成



【0068】

化合物 (24b) の合成

欧州特許第950922A1号明細書に記載の化合物 (41b) と同様の方法で得られた化合物 24a (10g) およびジメチルアニリン (2.8g) の酢酸エチル溶液 (60ミリリットル (以下、「mL」とも表記する。)) に、10℃にて炭酸ビス (トリクロロメチル) (2.3g) を添加し、2時

間攪拌した。反応液をアセトニトリル (50mL) /1N塩酸水 (50mL) に注加し、1時間攪拌した。析出した結晶を濾過、アセトニトリルで洗浄後、乾燥することにより化合物24b (10.2g) を得た。

【0069】

化合物 (24c) の合成

化合物24b (10g) および4-ヒドロキシ-3-ニトロベンズアルデヒド (6.2g) のトルエン (80mL) およびTHF (20mL) 混合溶液にDBU (5.6g) を加え、窒素気流下80℃にて2時間攪拌した。反応液を30℃まで冷却後、酢酸エチル (100mL) /1N塩酸水 (200mL) に注加し、分液した。有機層を5%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/2) 精製することにより化合物24c (9.9g) を得た。

【0070】

化合物 (24d) の合成

化合物24c (9.5g) のメタノール (38mL) およびテトラヒドロフラン (8mL) 混合溶液に、10℃にて水素化ホウ素ナトリウム (0.95g) を添加し、1時間攪拌した。反応液を酢酸エチル (60mL) /1N塩酸水 (120mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。シリカゲルカラムクロマト (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/1) 精製後、アセトニトリルから再結晶することにより化合物24d (8.4g) を得た。

【0071】

化合物 (24e) の合成

化合物24d (8g) のジクロロメタン (35mL) 溶液に10℃にて三臭化リン (3.2g) のジクロロメタン (15mL) 溶液を滴下し、4時間攪拌した。反応液を酢酸エチル (200mL) /1N塩酸水 (200mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル/アセトニトリル系から再結晶することにより化合物24e (7.4g) を得た。

【0072】

化合物 (24) の合成

メルカプトテトラゾール誘導体A (3.1g) およびN,N-ジイソプロピル-N-エチルアミン (1.8g) のN,N-ジメチルアセトアミド (30mL) 溶液に10℃にて化合物24e (7g) のN,N-ジメチルアセトアミド (20mL) 溶液を添加し、25℃で2時間攪拌した。反応液を酢酸エチル (100mL) /1N塩酸水 (100mL) に注加した。有機層を5%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/2) 精製することにより6.2gの例示化合物 (24) を得た (化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った)。

【0073】

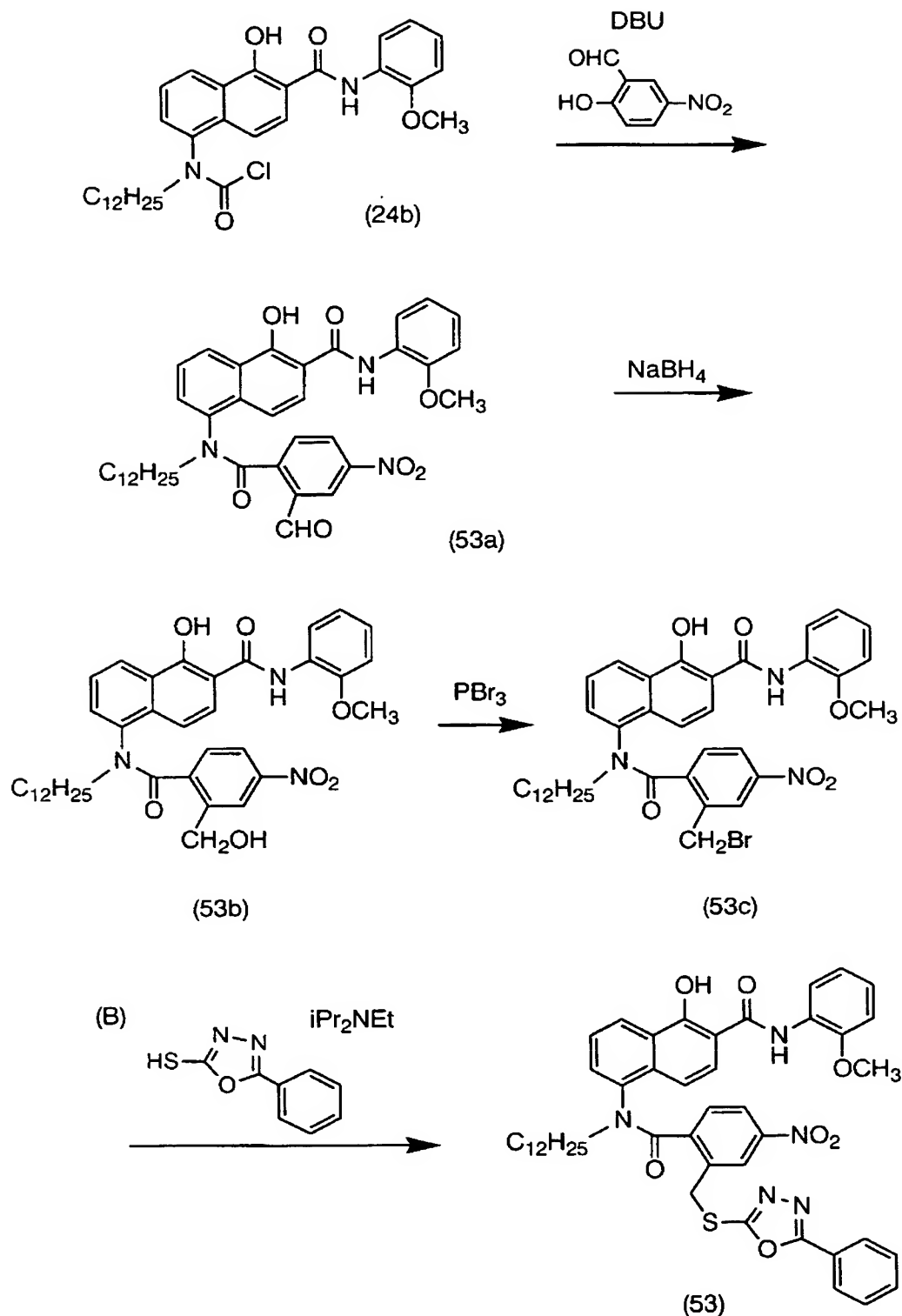
化合物例 (53) のカプラーの合成

以下のスキームにしたがって、化合物例 (53) のカプラーを合成した。

【0074】

【化 37】

化合物 (53) のカブラー合成



【0075】

化合物 (53a) の合成

化合物 24b (28g) および 2-ヒドロキシ-5-ニトロベンズアルデヒド (22g) のトルエン (220mL) および THF (55mL) 混合溶液に DBU (20g) を加え、窒素気流下 80℃ にて 4 時間攪拌した。反応液を 30℃ まで冷却後、酢酸エチル (300mL) / 1N 塩酸水 (300mL) に注加し、分液した。有機層を 5% 炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧

にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト（展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン＝1/3）精製することにより化合物53a（26g）を得た。

【0076】

化合物（53b）の合成

化合物53a（26g）のメタノール（120mL）およびテトラヒドロフラン（30mL）混合溶液に、10℃にて水素化ホウ素ナトリウム（2.7g）を添加し、1時間攪拌した。反応液を酢酸エチル（300mL）/1N塩酸水（300mL）に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト（展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン＝1/2）精製後、アセトニトリルから再結晶することにより化合物53b（16g）を得た。

【0077】

化合物（53c）の合成

化合物53b（16g）のジクロロメタン（80mL）溶液に10℃にて三臭化リン（6.4g）を添加し、8時間攪拌した。反応液を酢酸エチル（300mL）/1N塩酸水（300mL）に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト（展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン＝1/3）精製することにより化合物53c（13.1g）を得た。

【0078】

化合物（53）の合成

メルカプトオキサジアゾール誘導体B（6.3g）およびN,N-ジイソプロピル-N-エチルアミン（4.6g）のN,N-ジメチルアセトアミド（60mL）溶液に10℃にて化合物53c（13g）のN,N-ジメチルアセトアミド（30mL）溶液を添加し、25℃で2時間攪拌した。反応液を酢酸エチル（200mL）/1N塩酸水（200mL）に注加した。有機層を5%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト（展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン＝1/3）精製することにより9.1gの例示化合物（53）を得た（化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った。）。

【0079】

本発明の一般式（I）および（II）で表わされるカプラー（以下、本発明のカプラー）は、感光材料中のいかなる層にも使用することができる。すなわち、感光性層（青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層、これら主感光性層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層）、非感光性層（例えば、保護層、イエローフィルター層、中間層、アンチハレーション層）のいずれの層にも使用することができる。同一の感色性層が感度の異なる2層以上に分れている場合には、最高感度層、最低感度層あるいは中間感度層のいずれの層に添加してもよく、また、全ての層に添加することもできる。好ましくは感光性層及び／または感光性層に隣接する非感光性層に使用する。

【0080】

本発明のカプラーの感光材料への使用量は $5 \times 10^{-4} \sim 2 \text{ g/m}^2$ の範囲の塗布量である。好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ の範囲である。

本発明のカプラーの感光材料への使用については、化合物に応じて公知のいかなる分散方法もとらう。例えばアルカリ可溶性である場合にはアルカリ性水溶液としてあるいは水と混和する有機溶媒に溶解した溶液として添加する方法や高沸点有機溶媒を用いた水中油滴分散法、固体分散法などを用いて添加することができる。

【0081】

本発明のカプラーは、単独で使用してもよく、2種以上を併用することもできる。また、同一化合物を2層以上に使用することもできる。さらに、他の公知の写真性有用基もしくはその前駆体を放出する化合物と併用することもできるし、後述するカプラーやその他の添加剤と共存させて使用することもできる。これらは感光材料に要求される性能に応じて適宜選択される。

【0082】

本発明のカラー写真感光材料の特定写真感度は、好ましくは640以上、より好ましくは800以上であるが、1000以上で使用されることが本発明の効果を発現する上で特に好ましい。

本発明のカラー写真感光材料中に含まれる銀の含有量は、好ましくは $6 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $6 \sim 9 \text{ g/m}^2$ である。ここでいう銀の含有量とは、ハロゲン化銀や金属銀など全ての銀の含有量を銀に換算したものである。感光材料の銀の含有量を分析するにはいくつかの方法が知られており、どの方法を用いても良いが、例えば、蛍光X線法を用いた元素分析などが簡便である。

【0083】

本発明のカラー写真感光材料の膜厚は、支持体上の感光性ハロゲン化銀乳剤層側の親水性コロイド層全層の総和を表している。膜厚は、好ましくは $22 \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $23 \mu\text{m}$ 以上 $27 \mu\text{m}$ 以下である。

膜厚の測定は、走査型電子顕微鏡を用いて断面を拡大撮影することにより求める。

【0084】

本発明で用いるカラー写真感光材料は、支持体上に単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層、単位緑感性ハロゲン化銀乳剤層、単位青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、各単位感色性層は感度の異なる2層以上のハロゲン化銀乳剤層から構成されることが好ましく、該乳剤層の少なくとも一層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比5.0以上の平板状ハロゲン化銀粒子であり、該アスペクト比は、8.0以上が好ましく、より好ましくは10.0以上であり最も好ましくは12.0以上である。アスペクト比の上限としては、200が好ましい。アスペクト比とは粒子の投影面積径をその粒子の厚みで割った値である。アスペクト比が小さすぎると感度が低く、また、大きすぎると色素による固有減感で感度低下、圧力耐性、保存安定性の悪化をもたらす好ましくない。

【0085】

次に、本発明で用いられる平板状ハロゲン化銀粒子について詳しく説明する。

本発明に使用する平板状ハロゲン化銀乳剤の組成に特に制限はないが、沃臭化銀または塩沃臭化銀平板状粒子乳剤を好ましく使用できる。

本発明で平板状ハロゲン化銀粒子（以下、平板粒子とも呼ぶ）とは2つの対向する平行な（111）主平面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明の平板粒子は1枚の双晶面あるいは2枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは（111）面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの（111）面のことをいう。

【0086】

この平板粒子は、粒子を上から見た時、三角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしており、それぞれ互いに平行な外表面を有している。

平板粒子の投影面積径ならびに厚みは、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径（投影面積径）と厚みを求める。この場合、厚みはレプリカの影（シャドウ）の長さから算出する。

【0087】

本発明で用いられるハロゲン化銀粒子は、投影面積径で $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \sim 15 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.6 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

球相当径では $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径である。

【0088】

本発明の乳剤は単分散であることが好ましい。本発明の全ハロゲン化銀粒子の球相当径の変動係数は30%以下、好ましくは25%以下である。また、平板粒子の場合は投影面積径の変動係数も重要であり、本発明の全ハロゲン化銀粒子の投影面積径の変動係数は30%以下であることが好ましく、より好ましくは25%以下である。また、平板粒子の厚みの変動係数は、30%以下が好ましく、25%以下が更に好ましい。変動係数とは個々

のハロゲン化銀粒子の相当径の分布の標準偏差を平均相当径で割った値、もしくは、個々の平板粒子の厚みの分布の標準偏差を平均厚みで割った値に100を乗じた値である。

【0089】

また、本発明の乳剤が含有する平板粒子の双晶面間隔は、米国特許第5,219,720号明細書に記載のごとく0.012 μ m以下であることが好ましく、また特開平5-249585号公報に記載のごとく(111)主平面間距離/双晶面間隔比を15以上にすることもでき、目的に応じて選ぶことができる。

【0090】

本発明の乳剤の全平板粒子の双晶面間隔の変動係数としては、3~25%であることが好ましく、より好ましくは3~20%、更に好ましくは3~15%である。双晶面間隔の変動係数とは、個々の平板状粒子の双晶面間隔の厚みのバラツキ(標準偏差)を平均双晶面間隔で割った値に100を乗じた値である。全平板状粒子の双晶面間隔分布の変動係数が25%を超えると粒子間の均質性の点で好ましくなく、また、3%を下回る乳剤は調製が困難である。

【0091】

本発明における、ハロゲン化銀粒子中における沃化銀含有率は、粒子内の全銀量に対して0.5モル%以上固溶限界以下が好ましく、1モル%以上20モル%以下がさらに好ましい。塩化銀含有率は、粒子内の全銀量に対して0モル%以上10モル%以下が好ましい。

【0092】

本発明において、ハロゲン化銀粒子の最表層とは、ハロゲン化銀粒子表面を含み、該ハロゲン化銀粒子表面から深さ5nm迄のハロゲン化銀層をいう。平板粒子の主平面部における最表層とは、主平面の輪郭から10nm以上内側の面内でかつ深さ5nmまでの粒子内部をいい、また、側面部における最表層とは、粒子側面の輪郭から10nm以上内側の面内でかつ深さ5nmまでの粒子内部をいう。

【0093】

また、本発明において、ハロゲン化銀粒子の最表層の沃化銀含有率とは、前記方法で、最表層の5箇所について測定を行った沃化銀含有率の算術平均を言う。主平面部における最表層の沃化銀含有率の測定においては、5箇所の測定点間の間隔は、測定する粒子の円相当直径の1/10以上になるようにする。また、側面部における最表層の測定においては、5箇所の測定点間の間隔が測定する粒子の粒子厚みの1/10以上になるようにする。

【0094】

本発明における、ハロゲン化銀粒子の主平面部、側面部それぞれの最表層の沃化銀含有率は以下の方法で測定する。

断面に最表層の主平面部と側面部の両方がそれぞれ2つ存在するように、平板粒子を主平面に垂直に輪切りにし、断面方向から電子線を照射して測定を行う。すなわち、乳剤もしくは感光材料から遠心分離することにより取り出した粒子をトリアセチルセルロース支持体上に塗布して、さらに樹脂を用いて粒子を包埋する。この試料からウルトラミクロームで厚さ50nmの切片を切削して支持膜を張った銅メッシュ上に載せる。

【0095】

この粒子の所定の部分を、分析電顕を用いてスポット径(直径)を2nm以下に絞った点分析を行って沃化銀含有率を測定する。沃化銀含有率は、検量線として含有率既知のハロゲン化銀粒子を同様に処理してAg強度とI強度の比率を予め求めておくことにより算出できる。分析電顕の分析線源としては熱電子を用いたものより電子密度の高いフィールドエミッション型の電子銃が適しており、スポット径を1nm以下に絞ることにより、微小部分のハロゲン組成を容易に分析することができる。

【0096】

平板粒子を主平面に垂直に輪切りする際、輪切りできる場所が何通りも存在するが、上述した測定方法を問題なく行えれば、如何なる位置での輪切りでも良い。

本発明のハロゲン化銀粒子は、最表層の沃化銀含有率を主平面部で I_1 モル%、側面部で I_2 モル%とした時、 $I_2/I_1 < 1$ である平板状ハロゲン化銀粒子が乳剤層に含有される全ハロゲン化銀粒子の投影面積の 50% 以上を占められていることが好ましい。

【0097】

更に、 I_1 と I_2 との関係は、 $I_2/I_1 < 0.8$ であることがより好ましく、 $I_2/I_1 < 0.6$ であることは更に好ましく、 $I_2/I_1 < 0.4$ であることが最も好ましい。

また、 I_1 は 0 モル% を含まず、好ましくは 30 モル% 未満であり、より好ましくは 8 ~ 20 モル% であり、一方、 I_2 は 0 モル% を含み、好ましくは 7 モル% 未満である。

【0098】

本発明者らは、鋭意研究の結果、本発明において使用される上記ハロゲン化銀粒子は、先述した本発明の化合物とを組み合わせることによって、驚くべきことに鮮鋭性と色再現性を改良できることを見出した。

次に、本発明のハロゲン化銀乳剤の調製方法について詳細に述べる。

【0099】

本発明のハロゲン化銀乳剤粒子の調製工程としては、(a) 基盤粒子形成工程と、それに引き続く粒子形成工程 (b) 工程 から成る。(b) 工程は、(b1) 転位導入工程、(b2) コーナー部転位限定導入工程、または (b3) エピタキシャル接合工程、のいずれでも良く、少なくとも一つでもよければ、二つ以上組み合わせても良い。

【0100】

まず、(a) 基盤粒子形成工程について説明する。基盤粒子形成に用いる銀量は、最終的に粒子形成に使用する全銀量に対していかなる値もとるが、20% ~ 95% が好ましく、さらに好ましくは 30% ~ 90% 以上である。また、基盤粒子平均沃化銀含有率は 0 mol% 以上 30 mol% 以下でよく、0 mol% 以上 25 mol% 以下が好ましく、0 mol% 以上 20 mol% 以下が更に好ましい。また、基盤粒子は必要に応じてコア/シェル構造を取っても良い。

【0101】

基盤粒子の成長は、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を同時に添加するダブルジェット法で行っても良いが、この際ヨードイオン分布の不均一による成長転位の導入を防ぐ為、反応容器の攪拌を良くすることや、添加溶液の濃度を希釈することが好ましい。また、成長時の pAg を高くすることも好ましい。この際、 pAg は 7.0 以上が好ましく、7.4 以上が更に好ましい。

【0102】

銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液の添加と同時に反応容器外で調製した沃化銀微粒子を添加する方法は更に好ましい。この際、成長の温度は、50℃ 以上 90℃ 以下が好ましく、60℃ 以上 85℃ 以下が更に好ましい。また、添加する沃化銀微粒子は、あらかじめ調製したものでも良く、連続的に調製しながら添加しても良い。この際の調製方法は特開平 10-43570 号公報に記載の方法を参考に出来る。

【0103】

添加する沃化銀微粒子平均粒子サイズは 0.01 μm 以上 0.1 μm 以下、好ましくは 0.02 μm 以上 0.08 μm 以下である。基盤粒子の沃化銀含有率は、添加する沃化銀微粒子の量により変化させることが出来る。

また、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液の添加の代わりに、沃臭化銀微粒子を添加しても良い。この際、微粒子の沃化銀量を所望する基盤粒子の沃化銀量と等しくすることで、所望の沃化銀含有率をもつ基盤粒子が得られる。沃臭化銀微粒子はあらかじめ調製したものでも良いが、連続的に調製しながら添加する方が好ましい。添加する沃臭化銀微粒子の平均粒子サイズは、0.005 μm 以上 0.05 μm 以下、好ましくは 0.01 μm 以上 0.03 μm 以下である。成長時の温度は 60℃ 以上 90℃ 以下、好ましくは 70℃ 以上 85℃ 以下である。

【0104】

次に、(b) 工程について説明する。

まず、(b1) 工程について説明する。(b1) 工程は第1シェル工程と第2シェル工程から成る。上述した基盤粒子の表面に第1シェルを設ける。第1シェルの比率は好ましくは最終的に粒子形成に使用する全銀量に対して1モル%以上10モル%以下であって、その平均沃化銀含有率20モル%以上100モル%以下である。より好ましくは第1シェルの比率は全銀量に対して1モル%以上5モル%以下であって、その平均沃化銀含有率25モル%以上100モル%以下である。基盤粒子への第1シェルの成長は基本的には硝酸銀水溶液と沃化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは硝酸銀水溶液と沃化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは沃化物を含むハロゲン水溶液をシングルジェット法で添加する。

【0105】

以上のいずれの方法でも、それらの組み合わせでも良い。第1シェルの平均沃化銀含有率から明らかなように、第1シェル形成時には沃臭化銀混晶の他に沃化銀が析出しえる。いずれの場合でも通常は、次の第2シェルの形成時に、沃化銀は消失し、すべて沃臭化銀混晶に変化する。

【0106】

第1シェルの形成の好ましい方法として沃臭化銀もしくは沃化銀微粒子を添加して熟成し溶解する方法がある。さらに、好ましい方法として沃化銀微粒子を添加して、その後硝酸銀水溶液の添加もしくは硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液を添加する方法がある。この場合、沃化銀微粒子の溶解は、硝酸銀水溶液の添加により促進されるが、添加した沃化銀微粒子の銀量を用いて第1シェルとし、沃化銀含有率100モル%とする。そして添加した硝酸銀水溶液を第2シェルとして計算する。沃化銀微粒子は急激に添加されることが好ましい。

【0107】

沃化銀微粒子を急激に添加するとは、好ましくは10分以内にシェルの形成に用いる全沃化銀微粒子を添加することをいう。より好ましくは7分以内に添加することをいう。この条件は添加する系の温度、pBr、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化しうるが、上述したように短い方が好ましい。添加する時には実質的に硝酸銀等の銀塩水溶液の添加は行なわれない方が好ましい。添加時の系の温度は40℃以上90℃以下が好ましく、50℃以上80℃以下が特に好ましい。

【0108】

本発明で用いるハロゲン化銀微粒子は実質的に沃化銀であれば良く、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していても良い。好ましくは100%沃化銀である。沃化銀はその結晶構造において β 体、 γ 体ならびに米国特許第4,672,026号に記載されているように α 体もしくは α 体類似構造があり得る。本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、 β 体と γ 体の混合物さらに好ましくは β 体が用いられる。沃化銀微粒子は米国特許第5,004,679号等の明細書に記載の添加する直前に形成したものでも良いし、通常の水洗工程を経たものでもいずれでも良いが、本発明においては好ましくは通常の水洗工程を経た乳剤粒子が用いられる。沃化銀微粒子は、米国特許第4,672,026号等の明細書に記載の方法で容易に形成できうる。粒子形成時のpI値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここでpIは系の I^- イオン濃度の逆数の対数である。温度、pI、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等に特に制限はないが、粒子のサイズは0.1 μ m以下、より好ましくは0.07 μ m以下が本発明に都合が良い。微粒子であるために粒子形状は完全には特定できないが粒子サイズの分布の変動係数は25%以下が好ましい。特に20%以下の場合には、本発明の効果が著しい。ここで沃化銀微粒子のサイズおよびサイズ分布は、沃化銀微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレプリカ法ではなく直接、透過法によって観察して求める。これは粒子サイズが小さいために、カーボンレプリカ法による観察では測定誤差が大きくなるためである。粒子サイズは観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直

径と定義する。粒子サイズの分布についても、この等しい投影面積円直径を用いて求める。本発明において最も有効な沃化銀微粒子は粒子サイズが $0.06\mu\text{m}$ 以下 $0.02\mu\text{m}$ 以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が18%以下である。

【0109】

沃化銀微粒子は上述の粒子形成後、好ましくは米国特許第2,614,929号等の明細書に記載の通常の水洗およびpH、pI、ゼラチン等の保護コロイド剤の濃度調整ならびに含有沃化銀の濃度調整が行われる。pHは5以上7以下が好ましい。pI値は沃化銀の溶解度が最低になるpI値もしくはその値よりも高いpI値に設定することが好ましい。保護コロイド剤としては、平均分子量10万程度の通常のゼラチンが好ましく用いられる。平均分子量2万以下の低分子量ゼラチンも好ましく用いられる。また上記の分子量の異なるゼラチンを混合して用いると都合が良い場合がある。乳剤1kgあたりのゼラチン量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。乳剤1kgあたりの銀原子換算の銀量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。ゼラチン量および／または銀量は沃化銀微粒子を急激に添加するのに適した値を選択することが好ましい。

【0110】

沃化銀微粒子を含有する乳剤は、通常あらかじめ溶解して添加するが、添加時には系の攪拌効率を十分に高める必要がある。好ましくは攪拌回転数は、通常よりも高めに設定される。攪拌時の泡の発生を防ぐために消泡剤の添加は効果的である。具体的には、米国特許第5,275,929号明細書の実施例等に記述されている消泡剤が用いられる。

【0111】

第1シェル形成のさらに好ましい方法として、従来の沃化物イオン供給法（フリーな沃化物イオンを添加する方法）のかわりに米国特許第5,496,694号明細書に記載の沃化物イオン放出剤を用いて、沃化物イオンを急激に生成せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀相を形成することができる。

【0112】

沃化物イオン放出剤は沃化物イオン放出調節剤（塩基および／または求核試薬）との反応により沃化物イオンを放出するが、この際に用いる求核試薬としては好ましくは以下の化学種が挙げられる。例えば、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、ヒドロキシルアミン、チオ硫酸イオン、メタ重亜硫酸イオン、ヒドロキサム酸類、オキシム類、ジヒドムキシベンゼン類、メルカプタン類、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、セミカルバジド類、ホスフィン類、スルフィド類が挙げられる。

【0113】

塩基や求核試薬の濃度、添加方法、また反応液の温度をコントロールすることにより沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールすることができる。塩基として好ましくは水酸化アルカリが挙げられる。

沃化物イオンを急激に生成せしめるのに用いる沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の好ましい濃度範囲は $1\times 10^{-7}\sim 20\text{M}$ であり、より好ましくは $1\times 10^{-5}\sim 10\text{M}$ 、さらに好ましくは $1\times 10^{-4}\sim 5\text{M}$ 、特に好ましくは $1\times 10^{-3}\sim 2\text{M}$ である。

【0114】

濃度が20Mを上回ると、分子量の大きい沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出剤の添加量が粒子形成容器の容量に対して多くなり過ぎるため好ましくない。

また、 $1\times 10^{-7}\text{M}$ を下回ると沃化物イオン放出反応速度が遅くなり、沃化物イオン放出剤を急激に生成せしめるのが困難になるため好ましくない。

【0115】

好ましい温度範囲は30～80℃であり、より好ましくは35～75℃、特に好ましくは35～60℃である。

温度が80℃を上回る高温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて速くなり、また30℃を下回る低温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて遅くなるため、それ

ぞれ使用条件が限られ好ましくない。

【0116】

沃化物イオンの放出の際に塩基を用いる場合、液 pH の変化を用いても良い。この時、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールするのに好ましい pH の範囲は 2 ~ 12 であり、より好ましくは 3 ~ 11、特に好ましくは 5 ~ 10、最も好ましくは調節後の pH が 7.5 ~ 10.0 である。pH 7 の中性条件下でも水のイオン積により定まる水酸化物イオンが調節剤として作用する。

【0117】

また、求核試薬と塩基を併用しても良く、この時も pH を上記の範囲でコントロールし、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールしても良い。

沃化物イオン放出剤から沃素原子を沃化物イオンの形で放出させる場合、全沃素原子を放出させても良いし、一部は分解せずに残っていても良い。

【0118】

上述した第 1 シェルを設けた平板粒子上にさらに第 2 シェルを設ける。第 2 シェルの比率は好ましくは最終的に粒子形成に使用する全銀量に対して 10 モル%以上 40 モル%以下であって、その平均沃化銀含有率が 0 モル%以上 5 モル%以下である。より好ましくは第 2 シェルの比率は全銀量に対して 15 モル%以上 30 モル%以下であって、その平均沃化銀含有率が 0 モル%以上 3 モル%以下である。第 1 シェルを設けた平板粒子上への第 2 シェルの成長は該平板粒子のアスペクト比を上げる方向でも下げる方向でも良い。基本的には硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加することにより第 2 シェルの成長は行なわれる。もしくは臭化物を含むハロゲン水溶液を添加した後、硝酸銀水溶液をシングルジェット法で添加しても良い。系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等は広範に変化しうる。pBr については、本発明においては第 2 シェルの形成終了時の pBr が第 2 シェルの形成初期時の pBr よりも高くなることが好ましい。好ましくは第 2 シェルの形成初期の pBr が 2.9 以下であり第 2 シェルの形成終了時の pBr が 1.7 以上である。さらに好ましくは第 2 シェルの形成初期の pBr が 2.5 以下であり第 2 シェルの形成終了時の pBr が 1.9 以上である。最も好ましくは第 2 シェルの形成初期の pBr が 2.3 以下 1 以上である。最も好ましくは第 2 シェルの終了時の pBr が 2.1 以上 4.5 以下である。

【0119】

(b1) 工程の部分では転位線が存在することが好ましい。

平板粒子の転位線に関しては、例えば、J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57(1967)や T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213(1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して乳剤から取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25 μ m の厚さの粒子に対して加速電圧 200 kV 以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0120】

このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。転位線は平板粒子のエッジ部近傍に存在することが好ましい。エッジ部近傍とは、平板粒子の六辺の外周部（エッジ部）とその内側部分、すなわち (b1) 工程で成長させた部分のことである。エッジ部に存在する転位線は 1 粒子当たり平均 10 本以上が好ましい。より好ましくは 1 粒子当たり平均 20 本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1 粒子当たりの転位線の本数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおそ 10 本、20 本、30 本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の本数の 1 粒子当たりの平均数については 100 粒子以上について転位線の本数を数えて、数

平均として求める。

【0121】

次に、(b2) コーナー部転位限定導入工程について説明する。

一つ目の態様としては、頂点近傍のみを沃化物イオンにより溶解する方法、二つ目の態様としては、銀塩溶液と沃化物塩溶液を同時に添加する方法、三つ目の態様としては、ハロゲン化銀溶剤を用いて頂点近傍のみを実質的に溶解する方法、四つ目の態様としてはハロゲン変換を介する方法がある。

【0122】

一つ目の態様である沃化物イオンにより溶解する方法について説明する。

基盤粒子に沃化物イオンを添加することで基盤粒子の各頂点部近傍が溶解して丸みを帯びる。続けて、硝酸銀溶液と臭化物溶液、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液の混合液を同時に添加すると粒子は更に成長して頂点近傍に転位が導入される。この方法に関しては、特開平4-149541号、および特開平9-189974号の各公報の記載を参考に出来る。

【0123】

本態様において添加される沃化物イオンの総量は、該沃化物イオン総モル数を基盤粒子の総銀量モル数で除した値に100を掛けた値を I_{102} (モル%) とした時、基盤粒子の沃化銀含有率 I_{101} (モル%) に対して、 $(I_{102} - I_{101})$ が0以上8以下を満たすことが本発明に従う効果的な溶解を得る上で好ましく、より好ましくは0以上4以下である。

【0124】

本態様において添加される沃化物イオンの濃度は低い方が好ましく、具体的には0.2モル/リットル以下の濃度であることが好ましく、更に好ましくは0.1モル/リットル。

また、沃化物イオン添加時のpAgは8.0以上が好ましく、更に好ましくは8.5以上である。

【0125】

沃化物イオンの添加による基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

二つ目の態様である銀塩溶液と沃化物塩溶液との同時添加による方法について説明する。基盤粒子に対して銀塩溶液と沃化物塩溶液を急速に添加することで粒子の頂点部に沃化銀もしくは沃化銀含有率の高いハロゲン化銀をエピタキシャル生成させることが出来る。この際、銀塩溶液と沃化物塩溶液の好ましい添加時間は0.2～0.5分間であり、更に好ましくは0.5～2分間である。この方法に関しては、特開平4-149541号公報に詳細に記載されているので、参考にすることが出来る。

【0126】

銀塩溶液と沃化物塩溶液との同時添加による基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0127】

三つ目の態様であるハロゲン化銀溶剤を用いる方法について説明する。

基盤粒子を含む分散媒にハロゲン化銀溶剤を加えた後、銀塩溶液と沃化物塩溶液を同時添加すると、ハロゲン化銀溶剤により溶解した基盤粒子の頂点部に沃化銀もしくは沃化銀含有率の高いハロゲン化銀が優先的に成長することになる。この際、銀塩溶液および沃化物塩溶液は急速に添加する必要はない。この方法に関しては、特開平4-149541号公報に詳細に記載されているので、これを参考に出来る。

【0128】

ハロゲン化銀溶剤の添加による基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液

の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

次に、四つ目の態様であるハロゲン変換を介する方法について説明する。

【0129】

基盤粒子にエピタキシャル成長部位支持剤（以下、サイトダイレクターと呼ぶ）、例えば特開昭58-108526号公報に記載の増感色素や、水溶性沃化物を添加することで基盤粒子の頂点部に塩化銀のエピタキシャルを形成した後、沃化物イオンを添加することで塩化銀を沃化銀もしくは沃化銀含有率の高いハロゲン化銀へハロゲン変換する方法である。サイトダイレクターは増感色素でも良いし、水溶性チオシアン酸イオンでも良いが、水溶性沃化物イオンが好ましい。使用する沃化物イオンは、基盤粒子に対して0.0005～1モル%、好ましくは0.001～0.5モル%である。沃化物イオンの添加後、銀塩溶液と塩化物塩溶液の同時添加することで塩化銀のエピタキシャルを基盤粒子の頂点部に形成できる。

【0130】

沃化物イオンによるハロゲン変換について説明する。溶解度の大きいハロゲン化銀は溶解度のより小さいハロゲン化銀を形成し得るハロゲンイオンを添加することにより、溶解度のより小さいハロゲン化銀に変換される。この過程はハロゲン変換と呼ばれ、例えば米国特許第4142900号明細書に記載されている。本発明では基盤粒子の頂点部にエピタキシャル成長した塩化銀を沃化物イオンにより選択的にハロゲン変換することで基盤粒子頂点部に沃化銀相を形成させる。詳細は、特開平4-149541号公報に記載されている。

【0131】

基盤粒子の頂点部にエピタキシャル成長した塩化銀を沃化物イオンの添加による沃化銀相へのハロゲン変換に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0132】

(b2) 工程で形成された粒子の部分には転位線が存在することが好ましい。転位線は平板粒子のコーナー部近傍に存在することが好ましい。コーナー部近傍とは、粒子の中心と各頂点を結ぶ直線の中心からx%の位置の点から、各頂点を作る辺に垂線を下した時に、その垂線とその辺とで囲まれた三次元の部分のことである。このxの値は好ましくは50以上100未満、さらに好ましくは75以上100未満である。エッジ部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数数を数えて、数平均として求める。

【0133】

次に、(b3) エピタキシャル接合工程について説明する。

基盤粒子へのハロゲン化銀のエピタキシャル相形成に関しては、米国特許第4435501号明細書に記載されているように、基盤粒子表面に吸着した沃化物イオン、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素等のサイトダイレクターによって銀塩エピタキシャルが選択された部位、例えば基盤粒子のエッジ、もしくはコーナーに形成できることが示されている。また、特開平8-69069号公報には極薄平板粒子基盤の選択された部位に銀塩エピタキシャル相を形成させ、このエピタキシャル相を最適な化学増感することで高感化を達成している。

【0134】

本発明においても、これらの方法を用いて本発明の基盤粒子を高感化することは非常に好ましい。サイトダイレクターは、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素を用いても良いが、沃化物イオン、もしくはチオシアン酸イオンを用いることが更に好ましい。

【0135】

沃化物イオン、もしくはチオシアン酸イオンの添加量を変化させることで、銀塩エピタキシャル相の形成部位を、基盤粒子のエッジ、あるいはコーナーに限定させることが出来る。

添加する沃化物イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して0.0005～1.0モル%、好ましくは、0.001～0.5モル%である。また、チオシアン酸イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して、0.01～0.2モル%、好ましくは、0.02～0.1モル%である。

【0136】

これらサイトダイレクター添加後に、銀塩溶液と塩化物塩溶液を添加して塩化銀エピタキシャル相を形成する。この際の、温度は、40～70℃が好ましく、45～60℃が更に好ましい。また、この際のpAgは7.5以下が好ましく、6.5以下が更に好ましい。サイトダイレクターを用いることで、基盤粒子のコーナー部、もしくはエッジ部に塩化銀のエピタキシャル相が形成される。こうして得た乳剤を、特開平8-69069号公報に記載のようにエピタキシャル相に選択的に化学増感を施して高感化させても良いが、塩化銀エピタキシャル相形成に引き続き、銀塩溶液とハロゲン塩溶液を同時添加して更に成長させても良く、更に高感化することがわかった。この際添加するハロゲン塩水溶液は、臭化物塩溶液、もしくは、臭化物塩溶液と沃化物塩溶液との混合液である。またこの際の温度は、40～80℃が好ましく、45～70℃が更に好ましい。また、この際のpAgは5.5以上9.5以下が好ましく、6.0以上9.0以下が好ましい。

【0137】

(b3) 工程において形成されるエピタキシャル相は、基本的に(a)工程で形成した基盤粒子の外部に基盤粒子とは異なるハロゲン組成で形成されていることを特徴とする。エピタキシャル相の組成は、AgCl、AgBrCl、もしくはAgBrClIが好ましい。また、エピタキシャル相に特開平8-69069号公報に記載されているような「ドーパント(金属錯体)」を導入することはさらに好ましい。エピタキシャル相成長の位置は、基盤粒子のコーナー部、エッジ部、主平面部の少なくとも一部分でも良く、複数の個所にまたがっても良い。コーナー部のみ、もしくは、エッジ部のみ、もしくは、コーナー部とエッジ部の形態を取ることが好ましい。

【0138】

(b3) 工程の部分には転位線が存在しなくても良いが、転位線が存在することはさらに好ましい。転位線は基盤粒子とエピタキシャル成長部との接合部、もしくはエピタキシャル部に存在することが好ましい。接合部、もしくはエピタキシャル部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、およそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数えて、数平均として求める。

【0139】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線数量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%(個数)を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

【0140】

50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【0141】

本発明の平板状粒子は、(b)工程終了後から化学増感工程までの間において、最表層の主平面部の沃化銀含有率 I_1 モル%と側面部の沃化銀含有率 I_2 モル%とが $I_2/I_1 < 1$ となる操作がなされる。

一例としては、予め調製された平板状ハロゲン化銀粒子に対して、側面方向に沃化銀含有率の低いハロゲン化銀相を優先的に成長させた後、主平面方向に沃化銀含有率の高いハロゲン化銀相を成長させるステップ、もしくは、主平面方向に沃化銀含有率の高いハロゲン化銀相を優先的に成長させた後、側面方向に沃化銀含有率の低いハロゲン化銀相を成長させるステップが考えられる。

【0142】

平板状ハロゲン化銀粒子を主平面方向もしくは側面方向にそれぞれ優先的に成長させる方法は、(i)成長のために調製された平板状ハロゲン化銀粒子の粒子形態、ハロゲン組成、側面構造はもちろんのこと、(ii)成長のために系内に供給される銀イオン、ハロゲンイオンもしくはそれらの供給源となるハロゲン化銀微粒子乳剤のハロゲン組成、ハロゲン化銀微粒子のサイズ、ハロゲン化銀微粒子の添加条件、反応系内の温度、 pBr 、濃度、攪拌、ゼラチン濃度等の選択が重要である。

【0143】

例えば、側面方向に優先的に成長させるのに好ましい pBr は 1.0 ~ 2.5、ゼラチン濃度は 0.5 ~ 2.0% であり、一方、主平面方向に優先的に成長させるのに好ましい pBr は 2.5 ~ 4.5 である。

本発明の場合、ハロゲン化銀粒子の主平面部と側面部の各最表層の厚さ及びハロゲン化銀組成を粒子間および粒子内において均一かつ均質に制御するために、イオン供給法よりも、ハロゲン化銀微粒子の供給によって、その溶解により成長中のハロゲン化銀粒子に銀イオン、ハライドイオンを供給する方法が好ましい。

【0144】

ハロゲン化銀微粒子は、予め調製された所望のハロゲン組成を有する微粒子を急激に添加してもよいし、成長の反応容器外に設置された微粒子調製のための混合容器に銀イオンおよびハロゲンイオンを供給混合反応させ微粒子調製しながら成長の反応容器に添加する方法もある。

【0145】

本発明の乳剤は限外濾過塩除去および／または濃縮を行うことが好ましい。

「限外濾過」の用語は、M. Cheyan 著 “Ultrafiltration Handbook” (テクノミック出版社 1986 年刊) 中に与えられた定義に従って用いた。この濾過法では一般に膜が用いられ、この膜は不要の物質を通過させる。例えばハロゲン化銀乳剤の製造工程においては、ハロゲン化銀粒子の如き必要な物質は通過させることなく、不要の塩類などを通過する膜を用いる精製法である。

【0146】

また、限外濾過法は余分な可溶性塩類を除くようハロゲン化銀乳剤を洗浄及び／又は濃縮化することを含むものである。これらは加圧した限外濾過モジュールを通じて分散されているハロゲン化銀乳剤を通過させ、余分な塩類は半透性の膜を通過させ、ハロゲン化銀粒子と分散剤とからなる残留物(乳剤)を得るようにして行われる。

【0147】

この選択的な分離は、特定のサイズ以下の分子をすべて選択的に通し、それより大きい分子は残留するように作られた合成半透性膜に対し、溶液を液圧で押し付けることにより遂行される。本発明において、限外濾過膜に接触するハロゲン化銀乳剤の圧力は 1 ~ 10 kg/cm^2 であることが好ましい。

【0148】

解膠剤中で沈殿されたハロゲン化銀と余分な塩類は、周知の手段により容器内に供給する。ついでこの液は流量計を通じて限外濾過モジュール中にポンプで送り込み、余分な塩類は透過液として取り出し、一方残留物はリサイクル操作モードの際は容器中に還流する。別の方式では、多くの限外濾過モードを直列に連結し、前段のモジュールからの残留物

を次のモジュールの入口ライン中に供給するようにすることができる。

【0149】

各モジュールを通して液を引き続いて流す前に、この液は洗浄の目的のためには溶剤で再希釈することができるし、また別のやり方では濃縮化の目的には溶液を再希釈する必要はない。

限外濾過は半透性限外濾過膜を横切って圧力差が生ずるように反応容器内の分散液を該半透性限外濾過膜と接触させながら循環させることにより実施するのが好ましい。膜は特定の寸法以下の分子のみ透過することができ、かつそれより大きい分子及びハロゲン化銀を分散液中に保持するような寸法の細孔を含む適当な膜は、約500～300,000、好ましくは約500～100,000の分子量範囲の透過カットオフを示すものの中から選択できる。

【0150】

限外濾過膜に接触する分散液の圧力は広範囲に変化し得る。代表的には限外濾過膜に接触する反応容器の圧力は約7.0 kg/cm²であり、滞留物の出口圧力は約0.7 kg/cm²以下である。膜を横切る圧力差は代表的には約2.8～4.2 kg/cm²である。勿論、反応容器及び限外濾過膜の構造、分散液の粘度、滞留物の濃度及び所望の滞留物の純度に応じてこれらの範囲外の圧力で操作することは当業者の技術の範疇に入る。

【0151】

限外濾過に使用する膜は、代表的には極めて微細な多孔構造の極めて薄い層をこれより厚い多孔質構造層上に支持して含む異方性膜である。これら有用な膜は、種々の高分子物質、例えばポリ塩化ビニル、ポリカルボン酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリビニルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリアクリルニトリル、ポリメタクリルアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリフルオロアルキレン、例えばポリテトラフルオロエチレン、及びポリ弗化ビニリデン、ならびにセルロース系ポリマー、例えばセルロース及びセルロースエステル、例えば酢酸セルロース、酪酸セルロース及び酪酪酸セルロース等であることができる。

【0152】

側面方向／主平面方向それぞれに対して、ハロゲン組成の異なるハロゲン化銀相を作り分ける際に、上記のごとく限外濾過を用いて、不要な塩、イオン等の除去操作を適宜用いることが好ましい。

一方のハロゲン化銀相形成の形成に用いられた後に、残存、過剰あるいは不要となったハロゲンイオンを除去し、それ以降の製造工程における意図しないコンバージョンの発生を防ぎ、他方のハロゲン化銀相形成時に、そのハロゲン組成の制御を容易にすることができる。該水洗、脱塩方法又は膜分離による塩、イオン等不要物の除去の操作は、基盤粒子の形成後及び側面方向／主平面方向の任意の一方向の成長後、又は任意の組成のハロゲン化銀層形成後に行うことが好ましく、これら各々のハロゲン化銀形成過程が終了する毎に行うことが特に好ましい。

【0153】

また、平板状ハロゲン化銀粒子の主平面方向又は側面方向の成長を抑制するには、上記ハロゲン化銀粒子成長条件の制御の他に、ハロゲン化銀成長制御剤、晶癖制御剤又は抑制剤と呼ばれる添加剤、面選択的吸着性を持つ色素、抑制剤等の吸着性物質をハロゲン化銀粒子の特定の結晶表面上に吸着させ、非吸着面においてを用いることも好ましい。

【0154】

本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとしては上述したゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ

ビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0155】

本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイドに分散にすることが好ましい。保護コロイドとしては、ゼラチンが用いられるが、ゼラチン以外の天然高分子や合成高分子も同様に用いられる。ゼラチンの種類としては、アルカリ処理ゼラチン、ゼラチン分子中のメチオニン基を過酸化水素等で酸化した酸化処理ゼラチン（メチオニン含量 $40 \mu\text{mol/g}$ 以下）、本発明のアミノ基修飾ゼラチン（例えば、フタル化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、コハク化ゼラチン、マレイン化ゼラチン、エステル化ゼラチン）が用いられる。また、必要に応じて特開平 11-237704 号公報に記載されている パギー法によって測定された分子量分布において、分子量 28 万以上の成分を 30% 以上含む石灰処理骨ゼラチンを用いても良い。また、例えば、欧州特許第 758758 号、および米国特許第 5,733,718 号の各明細書に記載されている澱粉を用いても良い。その他、天然高分子は特公平 7-111550 号公報、リサーチ・ディスクロージャー誌第 176 巻、No. 17643（1978 年 12 月）の IX 項に記載されている。水洗の温度は目的に応じて選べるが、 $5^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時の pH も目的に応じて選べるが 2～10 の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは 3～8 の範囲である。水洗時の pAg も目的に応じて選べるが 5～10 の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法、限外濾過法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0156】

本発明の粒子形成時において、例えば、特開平 5-173268 号、同 5-173269 号、同 5-173270 号、同 5-173271 号、同 6-202258 号、同 7-175147 号の各公報に記載されたポリアルキレンオキサイドブロックコポリマー、または、例えば特許第 3,089,578 号明細書に記載されたポリアルキレンオキサイドコポリマーが存在させても良い。該ポリマーが存在する時期は粒子調製中のどの時期でも良いが、粒子形成の早い段階で用いるとその効果が大きい。

【0157】

本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみにドーブする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Bi を用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは 6 配位錯塩、4 配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_2IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ があげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アクア、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を 1 種類のみ用いてもよいが 2 種あるいは 3 種以上を組み合わせ用いてよい。

【0158】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金

属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0159】

米国特許第3, 772, 031号明細書に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、テルル増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0160】

本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス（T. H. James）著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、（T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977）67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2, 642, 361号、同第3, 297, 446号、同第3, 772, 031号、同第3, 857, 711、同第3, 901, 714号、同第4, 266, 018号、および同第3, 904, 415号、並びに英国特許第1, 315, 755号の各明細書に記載されるように pAg 5-10、 pH 5-8および温度30-80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。

【0161】

金増感においては、P. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique（Paul Montel社刊、1987年、第5版）、Research Disclosure誌307巻307105号などに記載されている金塩を用いることができる。

【0162】

具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネートにくわえて、米国特許第2, 642, 361号（硫化金やセレン化金など）、同3, 503, 749号（水溶性基を持つチオレート金など）、同5, 049, 484号（ビス（メチルヒダントイナート）金錯体など）、同5, 049, 485号（メソイオニックチオレート金錯体、例えば1, 4, 5-トリメチルー1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート金錯体など）、同5, 252, 455号や同5, 391, 727号の大環状ヘテロ環金錯体、同5, 620, 841号、同5, 700, 631号、同5, 759, 760号、同5, 759, 761号、同5, 912, 111号、同5, 912, 112号、同5, 939, 245号、特開平1-147537号、8-69074号、同8-69075号、同9-269554号、特公昭45-29274号、東ドイツ特許DD-264524A、同264525A、同265474A、同298321A、特開2001-75214号、同2001-75215号、同2001-75216号、同2001-75217号、

同 2001-75218 号、に記載の金化合物も用いることができる。

【0163】

パラジウム化合物はパラジウム 2 価塩または 4 価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここで R は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。X はハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0164】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987 年、第 5 版)、Research Disclosure 誌 307 巻 307105 号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いることができる。

【0165】

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(4-メチル-2-チアゾリル)チオ尿素、ジカルボキシメチル-ジメチルチオ尿素、カルボキシメチル-トリメチルチオ尿素)、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、ヘキサチオカン-チオン）、メルカプト化合物（例えば、システイン）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類、フォスフィンスルフィド類とローダニン類が好ましい。

【0166】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭 43-13489 号、同 44-15748 号、特開平 4-25832 号、同 4-109340 号、同 4-271341 号、同 5-40324 号、同 5-11385 号、同 6-51415 号、同 6-175258 号、同 6-180478 号、同 6-208186 号、同 6-208184 号、同 6-317867 号、同 7-92599 号、同 7-98483 号、同 7-140579 号などの公報に記載されているセレン化合物を用いることができる。

【0167】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニル-トリメチルセレノ尿素、アセチル-トリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例えば、セレノアミド、N, N-ジエチルフェニルセレノアミド）、フォスフィンセレニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニル-トリフェニルフォスフィンセレニド）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート）、セレノケトン類（例えば、セレノベンゾフェノン）、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類（例えば、メトキシフェニルセレノカルボキシ-2, 2-ジメトキシシクロヘキサンエステル）、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭 46-4553 号、同 52-34492 号などの公報に記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸類（例えば、セレノシアン酸カリウム）、セレナゾール類、セレニド類なども用いることができる。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類、セレノエステル類とセレノシアン酸類が好ましい。

【0168】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平 4-224595 号、同 4-271341 号、同 4-333043 号、同 5-303157 号、同 6-27573 号

、同 6-175258 号、同 6-180476 号、同 6-208186 号、同 6-208184 号、同 6-317867 号、同 7-140579 号などの公報に記載されている不安定テルル化合物を用いることができる。

【0169】

具体的には、フォスフィンテルリド類（例えば、ブチルジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシジフェニルフォスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド、ビス（N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル）テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、テルロ尿素類（例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素）テルロアミド類、テルロエステル類などを用いればよい。

【0170】

有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第 2, 131, 038 号、同第 3, 411, 914 号、同第 3, 554, 757 号明細書、特開昭 58-126526 号公報および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143 頁に記載されている。

【0171】

本発明で用いられる金増感剤やカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子や化学増感条件などにより変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モル程度である。

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0172】

ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる pAg 1 ~ 7 の低 pAg の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法、高 pH 熟成と呼ばれる pH 8 ~ 11 の高 pH の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また 2 つ以上の方法を併用することもできる。

【0173】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また 2 種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} ~ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0174】

還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0175】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハ

ロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0176】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過氧化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0177】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブromoベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）チトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3, 954, 474号、同第3, 982, 947号明細書、特公昭52-28660号公報に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号公報に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0178】

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを

も適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0179】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、例えば、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核の5~6員複素環核を適用することができる。

【0180】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号の各明細書、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号の各公報に記載されている。

【0181】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号の各明細書に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進行なうことも、特開昭58-113928号公報に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号明細書に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号明細書に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0182】

添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 4×10^{-6} ~ 8×10^{-3} モルで用いることができる。

フラグメント化可能な電子供与性増感剤を用いることも良い。電子供与性増感剤は、米国特許第5747235号、同5747236号、同6054260号、5994051号、欧州特許第786692A1、同893732A1の各明細書、特開2000-181001号、同2000-180999号、同2000-181002号、同2000-181000号、同2000-221626号、同2000-221628号の各公報に記載されている。フラグメント化可能な電子供与性増感剤は感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用して良い。例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。本発明の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度の上がる化合

物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。フラグメント化可能な電子供与性増感剤は、乳剤層中に使用するのが好ましいが、乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

【0183】

フラグメント化可能な電子供与性増感剤を用いる時は、保存性改良剤を用いることが好ましい。保存性改良剤は、特開平11-119364号、特開2001-42466号の各公報に記載されている化合物を用いることが好ましい。

本発明に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0184】

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー Item 17643 (1978年12月)、同 Item 18716 (1979年11月) および同 Item 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

【0185】

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	996 頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄～ 649 頁右欄	996 右～998 右
4 増白剤	24頁	647 頁右欄	998 右
5 かぶり防止剤、 および安定剤	24～25頁	649 頁右欄	998 右～1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649 頁右欄～ 650 頁左欄	1003左～1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650 左～右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬膜剤	26頁	651 頁左欄	1004右～1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	1006左～1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13 スタチック 防止剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14 マット剤			1008左～1009左

【0186】

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4, 411, 987号や同第4, 435, 503号明細書に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII-C～G、および同No. 307105、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。

【0187】

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、同第4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 47

6, 760号、米国特許第3, 973, 968号、同第4, 314, 023号、同第4, 511, 649号、欧州特許第249, 473A号、等に記載のものが好ましい。

【0188】

マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 540, 654号、同第4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号に記載のものが特に好ましい。

【0189】

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、同第249, 453A号、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 775, 616号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、同第4, 690, 889号、同第4, 254, 212号、同第4, 296, 199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0190】

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、同第4, 409, 320号、同第4, 576, 910号、英国特許第2, 102, 137号、欧州特許第341, 188A号に記載されている。

【0191】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許（公開）第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、同No. 307105のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4, 774, 181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4, 777, 120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0192】

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、本発明のもの以外に前述のRD17643、VII-F項及び同No. 307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許第4, 248, 962号、同第4, 782, 012号に記載されたものも好ましく併用できる。

【0193】

現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同6

0-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0194】

その他、本発明の感光材料に用いることのできるカップラーとしては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カップラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カップラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カップラー、DIRカップラー放出カップラー、DIRカップラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号、同第313, 308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカップラー、RD. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カップラー、米国特許第4, 555, 477号等に記載のリガンド放出カップラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカップラー、米国特許第4, 774, 181号に記載の蛍光色素を放出するカップラーが挙げられる。

【0195】

本発明に使用するカップラーは、種々の公知の分散方法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、例えば、米国特許第2, 322, 027号に記載されている。

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2, 4-ジ-tert-アミルフェニル）フタレート、ビス（2, 4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）フタレート）；リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート）；安息香酸エステル類（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）；アミド類（例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン）；アルコール類またはフェノール類（例えば、イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール）；脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）；アニリン誘導体（例えば、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン）；炭化水素類（例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン）を例示することができる。また補助溶剤としては、例えば、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上かつ約160℃以下の有機溶剤が使用でき、典型例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0196】

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用ラテックスの具体例は、例えば、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願（OLS）第2, 541, 274号および、同第2, 541, 230号に記載されている。

本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-（4-チアゾリル）ベンゾイミダゾールのような各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが

好ましい。

【0197】

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。例えば、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーを代表例として挙げるができる。本発明は、カラーデュープ用フィルムにも特に好ましく使用できる。

【0198】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、例えば、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の水膨潤率は50～250%が好ましい。

【0199】

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD. No. 17643の28～29頁、同No. 18716の651頁左欄～右欄、および同No. 307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリンの硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0200】

発色現像液は、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンズチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはかぶり防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤；エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤；ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤；色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬；粘性付与剤；アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤を用いることができる。キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げるができる。

【0201】

また、反転処理を実施する場合は、通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、例えば、ハイドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン類、例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような3-ピラゾリドン類、または例えば、N-メチル-

p-アミノフェノールのようなアミノフェノール類の公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは、9～12であることが一般的である。また、これらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500mL以下にすることもできる。補充量を低減する場合には、処理液の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0202】

処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、

$$\text{開口率} = [\text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)}] \div [\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)}]$$

上記の開口率は0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に、例えば浮き蓋のような遮蔽物を設ける方法に加えて、特開平1-82033号公報に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号公報に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化の全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより、補充量を低減することもできる。

【0203】

発色現像処理の時間は通常2～5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に進行されてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば、鉄(III)のような多価金属の化合物、過酸類（特に、過硫酸ソーダは映画用カラーネガフィルムに適する）、キノロン類、ニトロ化合物が用いられる。代表的漂白剤としては、鉄(III)の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸のようなアミノポリカルボン酸類との錯塩、または、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸との錯塩を用いることができる。これらのうち、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩をはじめとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は、迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらに、アミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は、漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0～8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0204】

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書および公報に記載されている：例えば、米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同第2,059,988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-18426号、リサーチ・ディスクロージャーNo.17129号（1978年7月）に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭51-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体、西独特許第1,12

7, 715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同第2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40943号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58-163940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでも、メルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号明細書、西独特許第1, 290, 812号明細書、特開昭53-95630号公報に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 884号明細書に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するとき、これらの漂白促進剤は特に有効である。

【0205】

漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数（ pK_a ）が2～5である化合物で、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸を挙げることができる。

【0206】

定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては、例えば、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩を挙げることができる。このなかではチオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩と、例えば、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素の併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294, 769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には、液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0207】

本発明において、定着液または漂白定着液には、 pH 調整のために pK_a が6.0～9.0の化合物、好ましくはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1～10モル/リットル添加することが好ましい。

【0208】

脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分～3分、更に好ましくは1分～2分である。また、処理温度は25℃～50℃、好ましくは35℃～45℃である。好ましい温度範囲においては脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0209】

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号公報に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号公報に記載の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法が挙げられる。更には、液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は、乳剤膜中への漂白剤および、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり、漂白促進剤により定着阻害作用を解消させることができる。

【0210】

本発明の感光材料の現像に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号の各公報に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号公報に記載のとおり、この

ような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程における処理時間の短縮や処理液補充量の低減に特に有効である。

【0211】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えば、カプラーのような使用素材による）、用途、更には、例えば、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流のような補充方式、その他種々の条件に応じて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で求めることができる。

【0212】

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着するというような問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理においては、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載の、例えば、イソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウムのような塩素系殺菌剤、その他、例えば、ベンゾトリアゾールのような、堀口博著「防菌防黴剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0213】

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9、好ましくは5～8である。水洗水温および水洗時間も、例えば感光材料の特性、用途に応じて種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代えて、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号の各公報に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0214】

また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、例えば、ホルマリンやグルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸酸付加物を挙げることができる。この安定浴にも、各種キレート剤や防黴剤を加えることができる。

【0215】

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程のような他の工程において再利用することもできる。

例えば自動現像機を用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0216】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵させても良い。内蔵させるためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3,342,597号明細書に記載のインドアニリン系化合物、例えば、同第3,342,599号明細書、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14,850及び同No. 15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同No. 13,924に記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号明細書に記

載の金属塩錯体、特開昭53-135628号公報に記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0217】

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は、例えば、特開昭56-64339号公報、同57-144547号公報、および同58-115438号公報に記載されている。

【0218】

本発明における各種処理液は、10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

また、本発明のハロゲン化銀感光材料は、米国特許第4,500,626号明細書、特開昭60-133449号公報、同59-218443号公報、同61-238056号公報、欧州特許第210,660A2号明細書などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0219】

また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号公報、実公平3-39784号公報などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【実施例】

【0220】

以下に、実施例をもって本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

1) 乳剤の調製

(種乳剤)

特開平11-174606号公報の実施例1に記載された乳剤1Cにおいて、成長工程中の沃化銀微粒子の添加量を成長工程終了後の粒子中の全銀量に対する沃化銀含有率が10モル%になるように調節してハロゲン化銀平板粒子を調製した。水洗した後、ゼラチンを加えpH5.7、pAg8.8、乳剤1kg当たりの銀換算の質量131.8g、ゼラチン質量64.1gに調整し、種乳剤とした。得られた乳剤は、平均沃化銀含有率10モル%、平均球相当径0.7μm、平均アスペクト比28の粒子からなる粒子であった。

【0221】

(Em-A1)

トリメリット化率97%のトリメリット化ゼラチン46g、KBr1.7gを含む水溶液1211mLを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を48g加えた後、変成シリコンオイル(日本ユニカー株式会社製品、L7602)を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃7.0gを含む水溶液67.6mLとKIを10モル%含むKBrとKIの混合水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.5倍になるように流量加速して12分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃170gを含む水溶液762mLとKIを10モル%含むKBrとKIの混合水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.0倍になるように流量加速して143分間にわたり添加した。この際、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに保った。AgNO₃23.4gを含む水溶液75mLとKBr水溶液をダブルジェット法で11分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-10mVに保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を-80mVに調整した後、0.037μmの粒子サイズの沃化銀微粒子を含有する乳剤をKI質量換算で2.28g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃23.4gを含む水溶液100.2mLを10分間にわたり添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液

で銀電位を -80 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で $\text{pH } 5.8$ 、 $\text{pAg } 8.7$ に調整した。化合物1および2を添加した後、 60°C に昇温した。増感色素ExS-1及びExS-2を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレンウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物1および後掲の化合物F-2を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1モルあたり 10^{-1} から 10^{-8} モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0222】

この乳剤は、平均球相当径 $1.70\text{ }\mu\text{m}$ 、平均円相当径 $2.80\text{ }\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比4.8の(111)面を主平面とする平板粒子であった。

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位線が存在しない粒子が全数の約80%であり、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には1粒子当たり10本以上の転位線が観察された。

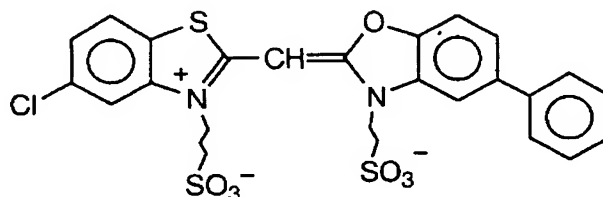
【0223】

また、得られた粒子の最表層の沃化銀含有率 I_1 および I_2 の測定を、本文中に記載した方法にしたがい、フィールドエミッション型の電子銃を用いた分析電顕法にて測定した結果、 $I_2/I_1 < 1.0$ である(111)面を主平面とする粒子が全投影面積の40%であった。

【0224】

【化38】

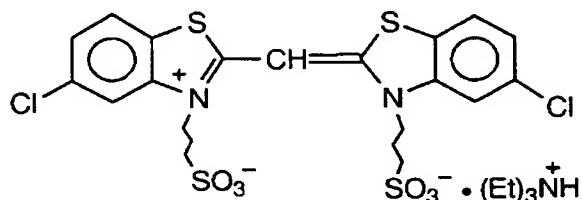
ExS-1



【0225】

【化39】

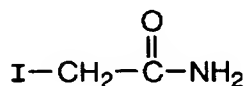
ExS-2



【0226】

【化40】

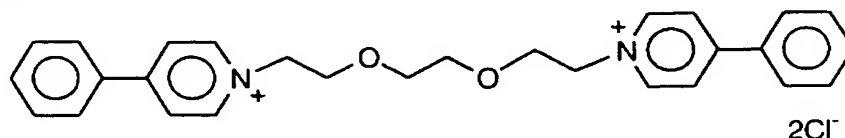
化合物1



【0227】

【化41】

化合物2



【0228】

(Em-A2)

(沃臭化銀微粒子乳剤の調製)

KBr 0.3 g、ゼラチン 30 g を含む 1000 mL の溶液を 45℃ に昇温し、よく攪拌した。引き続き、AgNO₃: 148 g を含む硝酸銀水溶液 700 mL および KBr 96.3 g、KI 10.1 g を含むハロゲン化物水溶液 700 mL を同時に添加し、流速 47.5 mL/min を保ちながら 10 分間添加し続けた。通常の脱塩を行い、ゼラチンを添加した。このようにして調製した乳剤は、平均沃化銀含有率 7 モル%、平均粒子サイズ 0.04 μm の沃臭化銀微粒子からなる乳剤（沃臭化銀微粒子乳剤）であった。

【0229】

(臭化銀微粒子乳剤の調製)

上記沃臭化銀微粒子乳剤の調製において、ハロゲン化物水溶液を KBr のみに変更した以外は同様の調整を行った。このようにして調製した乳剤は、平均粒子サイズ 0.05 μm の臭化銀微粒子からなる乳剤（臭化銀微粒子乳剤）であった。

【0230】

(Em-A2 の調製)

上記 (Em-A1) に対して、水洗終了後、60℃ に昇温し、KBr 溶液にて銀電位を飽和カロメル電極に対して -35 mV に保った。その後、上記のごとく調製した平均粒子サイズ 0.04 μm、平均沃化銀含有率 7 モル% の沃臭化銀微粒子乳剤を、全銀量に対して 2 モル% の銀量になるように添加し、30 分熟成を行った。添加して微粒子が完全に溶解していることを確認した後、通常の沈降・水洗による脱塩を行った。さらに、60℃ に昇温し、KBr 溶液にて銀電位を飽和カロメル電極に対して -77 mV に保った。その後、上記のごとく調製した平均粒子サイズ 0.05 μm の臭化銀微粒子乳剤を、全銀量に対して 3 モル% の銀量になるように添加し、10 分間熟成を行ったこと以外は (Em-A1) と同様にして Em-A2 を調製した。

【0231】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で 80% 以内に転位線が存在しない粒子が全数の約 90% であり、粒子外周部から投影面積で 20% の粒子周辺部には 1 粒子当たり 10 本以上の転位線が観察された。

また、得られた粒子の最表層の沃化銀含有率 I_1 および I_2 の測定を、本文中に記載した方法にしたがい、フィールドエミッション型の電子銃を用いた分析電顕法にて測定した結果、 $I_2/I_1 < 1.0$ である (111) 面を主平面とする粒子が全投影面積の 80% であった。また、 $I_2/I_1 < 0.8$ である (111) 面を主平面とする粒子が全投影面積の 65% であった。

【0232】

(Em-J1)

重量平均分子量約 15000 の低分子量酸化処理ゼラチン 1.6 g、KBr 1.0 g を含む水溶液 1300 mL を 58℃ に保ち、pH を 9 に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ 1.3 g を含む水溶液と KBr 1.1 g と重量平均分子量約 15000 の低分子量酸化処理ゼラチン 0.7 g を含む水溶液をダブルジェット法で 30 秒間にわたり添加し、核形成を行った。KBr を 6.6 g 添加し、78℃ に昇温して熟成した。熟成終了後、重量平均分子量約 10 万のアルカリ処理ゼラチンを無水コハク酸で化学修飾したゼラチン 15.0 g を添加し、その後 pH を 5.5 に調整した。AgNO₃ 29.3 g を含む水溶液 230 mL と KBr 15.8 g および KI 1.92 g とを含む水溶液をダブルジェット法で 30 分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。さらに、AgNO₃ を 64.5 g 含む水溶液と KBr 42.3 g および KI 5.14 g とを含む水溶液 233 mL をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.33 倍になるように流量加速して 37 分間にわたり添加した。この時、添加されている間、銀電位を -20 mV に保った。次に、AgNO₃ を 70.8 g 含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で銀電位 -10 mV に保ちながら 35 分間にわたり添加した。

【0233】

温度を 40℃ に降温した後、化合物 2 を 4.9 g 添加し、さらに 0.8 M の亜硫酸ナトリウム水溶液を 32 mL 添加した。次に NaOH 水溶液を用いて pH 9.0 に調整し 5 分間保持した。温度を 55℃ に昇温した後、H₂SO₄ にて pH を 5.5 に調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを 1 mg 添加し、カルシウム濃度が 1 ppm の石灰処理ゼラチンを 13 g 添加した。添加終了後、AgNO₃ 71.0 g を含む水溶液 250 mL および KBr 水溶液とを銀電位を +75 mV に保ちながら 20 分間にわたり添加した。この時、黄血塩を銀 1 モルに対して 1.0×10^{-5} モルおよび K₂IrCl₆ を銀 1 モルに対して 1×10^{-8} モル添加した。

【0234】

水洗した後、ゼラチンを添加し 40℃ で pH 6.5, pAg 8.8 に調整した。56℃ に昇温した後、増感色素 ExS-3、ExS-4、ExS-5 および化合物 2 を添加した後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアおよび後掲の化合物 F-11, さらに化合物 3 を添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に後掲の化合物 F-2 を添加した。

【0235】

この乳剤は、平均球相当径 1.33 μm、平均円相当径 2.63 μm、平均アスペクト比 11.4 の (111) 面を主平面とする平板粒子であった。

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で 80% 以内に転位線が存在しない粒子が全数の約 90% であり、粒子外周部から投影面積で 20% の粒子周辺部には 1 粒子当たり 10 本以上の転位線が観察された。

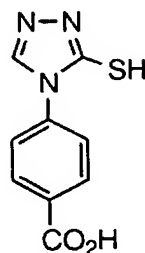
【0236】

また、得られた粒子の最表層の沃化銀含有率 I₁ および I₂ の測定を、本文中に記載した方法にしたがい、フィールドエミッション型の電子銃を用いた分析電顕法にて測定した結果、I₂/I₁ < 1.0 である (111) 面を主平面とする粒子が全投影面積の 38% であった。

【0237】

【化 4 2】

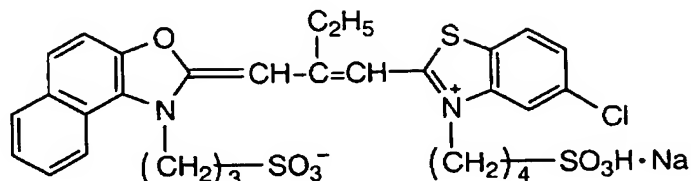
化合物 3



【0238】

【化 4 3】

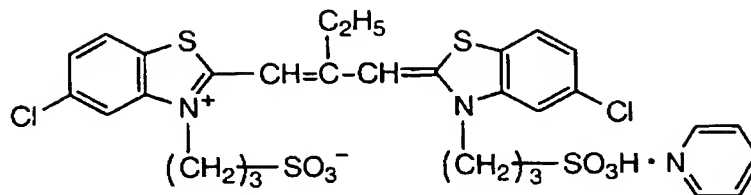
ExS-3



【0239】

【化 4 4】

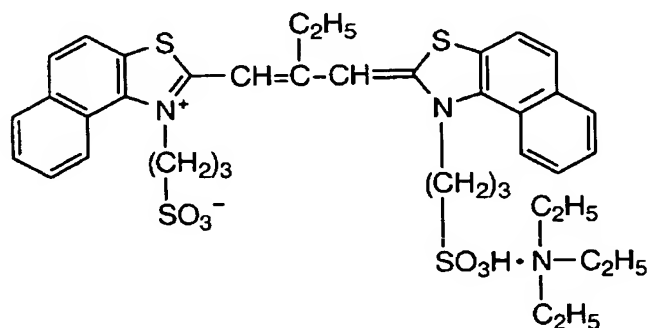
ExS-4



【0240】

【化 4 5】

ExS-5



【0241】

(Em-J2)

上記 (Em-J1) に対して、水洗終了後、60℃に昇温し、KBr 溶液にて銀電位を飽和カロメル電極に対して -35 mV に保った。その後、平均粒子サイズ 0.04 μm、平均沃化銀含有率 7 モル%の沃臭化銀微粒子乳剤を、全銀量に対して 2 モル%の銀量になるように添加し、30 分熟成を行った。添加した微粒子が完全に溶解していることを確認し、限外濾過の操作を施した後、さらに 60℃に昇温し、KBr 溶液にて銀電位を飽和カロメル電極に対して -75 mV に保った。その後、平均粒子サイズ 0.05 μm の臭化銀微粒子乳剤を、全銀量に対して 4 モル%の銀量になるように添加し、10 分間熟成を行ったこと以外は (Em-J1) と同様にして Em-J2 を調製した。

【0242】

上記限外濾過の操作において、限外濾過膜は日本ボール株式会社製の分画分子量 100 K のポールフィルترون限外濾過膜を用いた。限外濾過膜への圧力が高いほど濾過は速やかに行えるが高すぎると膜の破壊などが起こるために 1 ~ 10 kg/cm² の圧力が適当であった。

【0243】

また、得られた粒子の最表層の沃化銀含有率 I_1 および I_2 の測定を、本文中に記載した方法にしたがい、フィールドエミッション型の電子銃を用いた分析電顕法にて測定した結果、 $I_2/I_1 < 1.0$ である (111) 面を主平面とする粒子が全投影面積の 75% であった。また、 $I_2/I_1 < 0.7$ である (111) 面を主平面とする粒子が全投影面積の 65% であった。

【0244】

(Em-P1)

フタル化率 97% の重量平均分子量約 10 万のフタル化ゼラチン 0.38 g、KBr 0.99 g を含む水溶液 1200 mL を 60℃に保ち、pH を 2 に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ を 1.96 g 含む水溶液と KBr 1.97 g、KI 0.172 g を含む水溶液をダブルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。熟成終了後、1 g 当たり 35 μmol のメチオニンを含む重量平均分子量約 10 万のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン 12.8 g を添加した。pH を 5.9 に調整した後、KBr 2.99 g、NaCl 6.2 g を添加した。AgNO₃ を 27.3 g 含む水溶液 60.7 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 35 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和

カロメル電極に対して -30 mV に保った。続いて、反応容器外に設置した攪拌装置に AgNO_3 を 65.6 g 含む水溶液と KBr と KI および重量平均分子量約2万のゼラチンを含んだ水溶液とを同時に添加して沃化銀含有率 6.5 mol\% の沃臭化銀微粒子乳剤を調製しながら反応容器内にこの沃臭化銀微粒子乳剤を62分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して $\pm 0\text{ mV}$ に保った。

【0245】

二酸化チオ尿素、 1.5 mg を添加した後、 AgNO_3 を 41.8 g 含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で13分間にわたり添加した。添加終了時の銀電位を $+40\text{ mV}$ になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、 2 mg を添加した後、 KBr を添加して銀電位を -100 mV に調整した。上述の沃化銀微粒子乳剤を KI 質量換算で 6.2 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO_3 を 88.5 g 含む水溶液 300 mL を8分間にわたり添加した。添加終了時の電位が $+60\text{ mV}$ になるように KBr 水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で $\text{pH } 6.5$ 、 $\text{pAg } 8.2$ に調整した。 61°C に昇温した後、増感色素 ExS-6 、 ExS-7 、 ExS-8 、化合物3を添加し、 K_2IrCl_6 、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、ヘキサフルオロフェニルジフェニルホスフィンセレニド、化合物1を添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に F-2 を添加した。

【0246】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で 80% 以内に転位線が存在しない粒子が全数の約 90% であり、粒子外周部から投影面積で 20% の粒子周辺部には1粒子当たり10本以上の転位線が観察された。

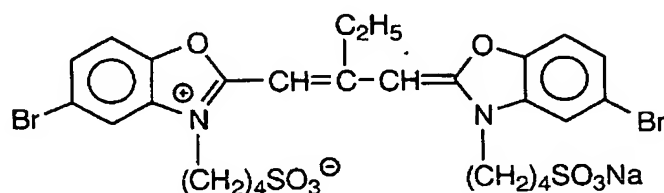
【0247】

また、得られた粒子の最表層の沃化銀含有率 I_1 および I_2 の測定を、本文中に記載した方法にしたがい、フィールドエミッション型の電子銃を用いた分析電顕法にて測定した結果、 $I_2/I_1 < 1.0$ である (111) 面を主平面とする粒子が全投影面積の 46% であった。

【0248】

【化46】

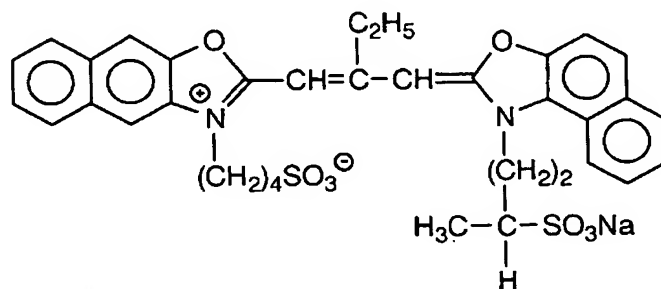
ExS-6



【0249】

【化47】

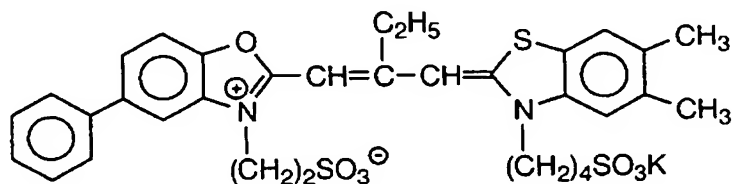
ExS-7



【0250】

【化 48】

ExS-8



【0251】

(Em-P2)

上記 (Em-P1) に対して、水洗終了後、60℃に昇温し、KBr 溶液にて銀電位を飽和カロメル電極に対して -35 mV に保った。その後、前出の平均粒子サイズ 0.04 μm、平均沃化銀含有率 7 モル % の沃臭化銀微粒子乳剤を、全銀量に対して 2 モル % の銀量になるように添加し、30 分熟成を行った。添加した微粒子が完全に溶解していることを確認し、(Em-J2) と同様な限外濾過の操作を施した後、さらに、60℃に昇温し、KBr 溶液にて銀電位を飽和カロメル電極に対して -70 mV に保った。その後、前出の平均粒子サイズ 0.05 μm の臭化銀微粒子乳剤を、全銀量に対して 5 モル % の銀量になるように添加し、10 分間熟成を行ったこと以外は (Em-P1) と同様にして Em-P2 を調製した。

【0252】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で 80 % 以内に転位線が存在しない粒子が全数の約 90 % であり、粒子外周部から投影面積で 20 % の粒子周辺部には 1 粒子当たり 10 本以上の転位線が観察された。

【0253】

また、得られた粒子の最表層の沃化銀含有率 I_1 および I_2 の測定を、本文中に記載した方法にしたがい、フィールドエミッション型の電子銃を用いた分析電顕法にて測定した結果、 $I_2/I_1 < 1.0$ である (111) 面を主平面とする粒子が全投影面積の 60 % であった。また、 $I_2/I_1 < 0.9$ である (111) 面を主平面とする粒子が全投影面積の 52 % であった。

【0254】

このようにして調製した乳剤 Em-A1 ~ A2, J1 ~ J2, P1 ~ P2 の粒子の特徴を表 1 に示した。

【0255】

【表 1】

表 1

乳剤 No.	平均球 相当径 μm	平均円 相当径 μm	円相当径の 変動係数	平均 アスペクト比	I_1 の 平均値	$I_2/I_1 < 1$ の(111) 面を主平面とする 粒子が全投影面積 に占める割合(%)	転位線 (本/粒子)	備 考
Em-A1	1.70	2.80	28	4.8	5.5	40%	10本以上	A2の比較乳剤
Em-A2	1.70	2.80	28	4.8	5.0	80%	10本以上	最表層の 沃化銀含有率 規定乳剤
Em-J1	1.33	2.63	25	11.4	4.8	38%	10本以上	J2の比較乳剤
Em-J2	1.33	2.63	25	11.4	6.0	75%	10本以上	最表層の 沃化銀含有率 規定乳剤
Em-P1	1.30	3.80	22	38.0	4.0	46%	10本以上	P2の比較乳剤
Em-P2	1.30	3.80	22	38.0	5.5	60%	10本以上	最表層の 沃化銀含有率 規定乳剤

(表1において平均アスペクト比7とは、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比7であることを示している。以下表2においても同様である)

【0256】

2) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100質量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2質量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ

90 μm のPEN (ポリエチレンナフタレート) フィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料 (公開技法: 公技番号 94-6023 号記載の I-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5) を適当量添加した。さらに、直径 20 cm のステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0257】

3) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン 0.1 g/m²、ソウジウム α -スルホ ジー 2-エチルヘキシルサクシネート 0.01 g/m²、サリチル酸 0.04 g/m²、p-クロロフェノール 0.2 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.012 g/m²、ポリアミド-エピクロロヒドリン重縮合物 0.02 g/m² の下塗液を塗布して (10 mL/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は 115℃、6分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115℃となっている)。

【0258】

4) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

4-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径 0.005 μm の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は 5 $\Omega \cdot \text{cm}$ の微粒子粉末の分散物 (2次凝集粒子径約 0.08 μm) を 0.2 g/m²、ゼラチン 0.05 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.02 g/m²、ポリ (重合度 10) オキシエチレン-p-ノニルフェノール 0.005 g/m² 及びレゾルシンと塗布した。

【0259】

4-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ (重合度 15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15 質量%) で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄 (比表面積 43 m²/g、長軸 0.14 μm 、単軸 0.03 μm 、飽和磁化 89 A m²/kg、Fe⁺²/Fe⁺³=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の 2 質量% で処理されている) 0.06 g/m² をジアセチルセルロース 1.2 g/m² (酸化鉄の分散はオープンニードとサンドミルで実施した)、硬化剤として C₂H₅C(CH₂OC(=O)NH-C₆H₃(CH₃)NCO)₃ 0.3 g/m² を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚 1.2 μm の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子 (0.3 μm) と 3-ポリ (重合度 15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15 質量%) で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ (0.15 μm) をそれぞれ 10 mg/m² となるように添加した。乾燥は 115℃、6分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115℃)。X-ライト (ブルーフィルター) での磁気記録層の D^B の色濃度増加分は約 0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは 4.2 A m²/kg、保磁力 7.3 $\times 10^4$ A/m、角形比は 65% であった。

【0260】

4-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース (25 mg/m²)、C₆H₁₃CH(OH)C₁₀H₂₀COOC₄₀H₈₁ (化合物 a, 6 mg/m²) / C₅₀H₁₀₁O(CH₂CH₂O)₁₆H (化合物 b, 9 mg/m²) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル (1/1) 中で 105℃ で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル (10 倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物 (平均粒径 0.01 μm) にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子 (0.3 μm) と研磨剤の 3-ポリ (重合度 15) オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン (15 質量%) で被覆された酸化アルミ (0.15 μm) をそれぞれ 15 mg/m² となるように添加した。乾燥は 115℃、

6 分行った (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115℃)。滑り層は、動摩擦係数 0.06 (5mmφ のステンレス硬球、荷重 100g、スピード 6cm/分)、静摩擦係数 0.07 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた特性であった。

【0261】

5) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、JIS K 7614-1981 に準じた方法で測定される ISO 感度が 1600 であるカラーネガ感光材料、試料 101 を作成した。さらに、試料 101 から第 5, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 14 層における各乳剤、第 8, 9, 10 層および第 13 層に添加する DIR カプラーをそれぞれ後掲の表 3 に示したとおり置きかえる他は、試料 101 と全く同様に試料 102~114 を作成した。

【0262】

この際乳剤は等銀量で、DIR カプラーは等モルで置き換えた。さらに、乳剤はミックスで使用している層の場合、同じアルファベットのものを等銀量で置き換えた。(例 試料 105 の第 5 層は試料 101 の第 5 層から乳剤 K1 を等銀量で K2 に、乳剤 L1 を等銀量で L2 に置き換えている。)

【0263】

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	UV : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	HBS : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤 (硬膜剤)

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)

各成分に対応する数字は、g/m² 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0264】

第 1 層 (第 1 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.07
ゼラチン		0.660
E x M-1		0.048
C p d-2		0.001
F-8		0.001
HBS-1		0.090
HBS-2		0.010

【0265】

第 2 層 (第 2 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.09
ゼラチン		0.830
E x M-1		0.057
E x F-1		0.002
F-8		0.001
HBS-1		0.090
HBS-2		0.010

【0266】

第 3 層 (中間層)

E x C-2	0.010
C p d-1	0.086
UV-2	0.029

UV-3	0. 0 5 2
UV-4	0. 0 1 1
HSB-1	0. 1 0 0
ゼラチン	0. 5 8 0

【0 2 6 7】

第4層（低感度赤感乳剤層）

Em-M	銀	0. 4 0
Em-N	銀	0. 3 5
Em-O	銀	0. 1 8
ExC-1		0. 2 2 2
ExC-2		0. 0 1 0
ExC-3		0. 0 7 2
ExC-4		0. 1 4 8
ExC-5		0. 0 0 5
ExC-6		0. 0 0 8
ExC-8		0. 0 7 1
ExC-9		0. 0 1 0
UV-2		0. 0 3 6
UV-3		0. 0 6 7
UV-4		0. 0 1 4
Cpd-2		0. 0 1 0
Cpd-4		0. 0 1 2
HSB-1		0. 2 4 0
HSB-5		0. 0 1 0
ゼラチン		1. 6 3 0

【0 2 6 8】

第5層（中感度赤感乳剤層）

Em-K1	銀	0. 4 3
Em-L1	銀	0. 2 3
ExC-1		0. 1 2 1
ExC-2		0. 0 4 2
ExC-3		0. 0 1 8
ExC-4		0. 0 7 4
ExC-5		0. 0 1 9
ExC-6		0. 0 2 4
ExC-8		0. 0 1 0
ExC-9		0. 0 2 1
Cpd-2		0. 0 2 0
Cpd-4		0. 0 2 1
HSB-1		0. 1 2 9
ゼラチン		0. 9 0 0

【0 2 6 9】

第6層（高感度赤感乳剤層）

Em-J0	銀	1. 1 5
ExC-1		0. 1 1 2
ExC-6		0. 0 3 2
ExC-8		0. 1 1 0
ExC-9		0. 0 0 5
ExC-10		0. 1 5 9
Cpd-2		0. 0 6 8

C p d - 4	0 . 0 1 5
H B S - 1	0 . 4 4 0
ゼラチン	1 . 7 1 0

【 0 2 7 0 】

第 7 層 (中間層)

C p d - 1	0 . 0 8 1
C p d - 6	0 . 0 0 2
固体分散染料 E x F - 4	0 . 0 1 5
H B S - 1	0 . 0 4 9
ポリエチルアクリレートラテックス	0 . 0 8 8
ゼラチン	0 . 7 5 9

【 0 2 7 1 】

第 8 層 (重層効果ドナー層 (赤感層へ重層効果を与える層))

E m - E 1	銀	0 . 4 0
C p d - 4		0 . 0 1 0
E x M - 2		0 . 0 8 2
E x M - 3		0 . 0 0 6
E x M - 4		0 . 0 2 6
E x Y - 1		0 . 0 1 0
E x Y - 4		0 . 0 5 1
E x C - 7		0 . 0 4 7
H B S - 1		0 . 2 0 3
H B S - 3		0 . 0 0 3
H B S - 5		0 . 0 1 0
ゼラチン		0 . 5 7 0

【 0 2 7 2 】

第 9 層 (低感度緑感乳剤層)

E m - G 1	銀	0 . 1 5
E m - H	銀	0 . 2 3
E m - I	銀	0 . 2 6
E x M - 2		0 . 3 8 8
E x M - 3		0 . 0 4 0
E x Y - 1		0 . 0 0 3
E x Y - 3		0 . 0 0 2
E x C - 7		0 . 0 0 6
H B S - 1		0 . 3 3 7
H B S - 3		0 . 0 1 8
H B S - 4		0 . 2 6 0
H B S - 5		0 . 1 1 0
C p d - 5		0 . 0 1 0
ゼラチン		1 . 4 7 0

【 0 2 7 3 】

第 1 0 層 (中感度緑感乳剤層)

E m - F 1	銀	0 . 3 0
E m - G 1	銀	0 . 1 2
E x M - 2		0 . 0 8 4
E x M - 3		0 . 0 1 2
E x M - 4		0 . 0 0 5
E x Y - 3		0 . 0 0 2
E x C - 6		0 . 0 0 3

E x C-7	0. 004
E x C-8	0. 008
HBS-1	0. 096
HBS-3	0. 002
HBS-5	0. 002
C p d-5	0. 004
ゼラチン	0. 382

【0274】

第11層 (高感度緑感乳剤層)

Em-P0	銀	1. 200
E x C-6		0. 002
E x C-8		0. 010
E x M-1		0. 014
E x M-2		0. 023
E x M-3		0. 015
E x M-6		0. 010
E x M-4		0. 005
E x M-5		0. 040
E x Y-3		0. 003
C p d-3		0. 004
C p d-4		0. 007
C p d-5		0. 010
HBS-1		0. 259
HBS-5		0. 020
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 099
ゼラチン		1. 110

【0275】

第12層 (イエローフィルター層)

C p d-1	0. 088
固体分散染料 E x F-2	0. 051
固体分散染料 E x F-8	0. 010
HBS-1	0. 049
ゼラチン	0. 593

【0276】

第13層 (低感度青感乳剤層)

Em-B1	銀	0. 50
Em-C	銀	0. 12
Em-D	銀	0. 09
E x C-1		0. 024
E x C-7		0. 008
E x Y-1		0. 002
E x Y-2		0. 956
E x Y-4		0. 091
C p d-2		0. 037
C p d-3		0. 004
HBS-1		0. 372
HBS-5		0. 047
ゼラチン		2. 200

【0277】

第14層 (高感度青感乳剤層)

Em-A1	銀	1. 2 2
ExY-2		0. 2 3 5
ExY-4		0. 0 1 8
Cpd-2		0. 0 7 5
Cpd-3		0. 0 0 1
HBS-1		0. 0 8 7
ゼラチン		1. 1 5 6

【0278】

第15層（第1保護層）

平均粒子サイズ0. 07 μm の沃臭化銀乳剤	銀	0. 2 8
UV-1		0. 3 5 8
UV-2		0. 1 7 9
UV-3		0. 2 5 4
UV-4		0. 0 2 5
F-11		0. 0 0 8
S-1		0. 0 7 8
ExF-5		0. 0 0 2 4
ExF-6		0. 0 0 1 2
ExF-7		0. 0 0 1 0
HBS-1		0. 1 7 5
HBS-4		0. 0 5 0
ゼラチン		2. 2 3 1

【0279】

第16層（第2保護層）

H-1	0. 4 0 0
B-1（直径1. 7 μm ）	0. 0 5 0
B-2（直径1. 7 μm ）	0. 1 5 0
B-3	0. 0 5 0
S-1	0. 2 0 0
ゼラチン	0. 7 1 1

【0280】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性、および塗布性を向上する目的で、W-1ないしW-6、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0281】

（有機固体分散染料の分散物の調製）

ExF-2の固体分散物を以下の方法で分散した。

水を18%含むExF-2のウェットケーキ2800gに4000gの水及びW-2の3%溶液を376g加えて攪拌し、ExF-2の濃度32%のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコミル（UVM-2）に平均粒径0. 5mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0. 5リットル/minで8時間粉碎した。平均粒径は0. 45 μm であった。

【0282】

同様に、ExF-4、ExF-8の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0. 28 μm 、0. 49 μm であった。

また、乳剤Em-B1~Em-Oは、特開2001-92057号の実施例に記載のEm-A~Pおよび特開2001-92059号の実施例に記載のEm-A~Oの乳剤調製法を基に、粒子形成条件を適宜変更して調製し、その特性を表2に示した。

【0283】

【表 2-1】

表 2 (ハロゲン化銀乳剤Em-B1~Oの粒子特性)

乳剤No.	使用層	平均球 相当径 μm	平均投影 面積径 μm	平均 アスペクト比	転位線 (本/粒子)	平均沃化銀 含有量 mol%	増感 色素種
Em-B1	低感度青感性層	0.9	1.3	4.3	観測不能	9.0	ExS-1 ExS-2
Em-B2	低感度青感性層	1.0	2.0	12.2	10本以上	10.0	ExS-1 ExS-2
Em-C	低感度青感性層	0.7	0.6	1.0	10本以上	4.0	ExS-1 ExS-2
Em-D	低感度青感性層	0.4	0.5	3.5	10本以上	4.1	ExS-1 ExS-2
Em-E1	赤感性層に重層 効果を与える層	0.9	2.0	4.5	10本以上	6.0	ExS-9 ExS-11
Em-E2	赤感性層に重層 効果を与える層	1.1	2.6	20.6	10本以上	6.7	ExS-9 ExS-11
Em-P0	高感度緑感性層	1.4	1.8	3.0	観測不能	5.0	ExS-6 ExS-7 ExS-8
Em-F1	中感度緑感性層	0.9	2.0	3.0	10本以上	7.0	ExS-6 ExS-7 ExS-8
Em-F2	中感度緑感性層	1.2	2.7	18.0	10本以上	6.9	ExS-6 ExS-7 ExS-8

【0284】

【表 2-2】

表 2(つづき)

乳剂No.	使用層	平均球 相当径 μm	平均投影 面積径 μm	平均 アスペクト比	転位線 (本/粒子)	平均活化銀 含有量 mol%	増感 色素種
Em-G1	低中感度緑感性層	0.8	1.6	4.5	10本以上	6.1	ExS-6 ExS-7 ExS-8
Em-G2	低中感度緑感性層	0.9	2.0	15.9	10本以上	6.1	ExS-6 ExS-7 ExS-8
Em-H	低感度緑感性層	0.7	1.2	4.7	10本以上	6.0	ExS-8 ExS-9 ExS-10
Em-I	低感度緑感性層	0.7	1.2	4.7	10本以上	6.0	ExS-8 ExS-9 ExS-10
Em-J0	高感度赤感光性層	1.4	1.8	3.0	観測不能	5.0	ExS-3 ExS-4 ExS-5
Em-K1	中感度赤感性層	1.2	2.0	4.0	10本以上	4.5	ExS-3 ExS-4 ExS-5
Em-K2	中感度赤感性層	1.0	2.4	20.0	10本以上	4.0	ExS-3 ExS-4 ExS-5

【0285】

【表 2-3】

表 2(つづき)

乳剤No.	使用層	平均球 相当径 μm	平均投影 面積径 μm	平均 アスペクト比	転位線 (本/粒子)	平均活化銀 含有量 mol%	増感 色素種
Em-L1	中感度赤感性層	0.8	1.5	4.5	10本以上	3.5	ExS-3 ExS-4 ExS-5
Em-L2	中感度赤感性層	0.8	1.9	19.0	10本以上	3.6	ExS-3 ExS-4 ExS-5
Em-M	低感度赤感性層	0.6	1.1	4.9	10本以上	2.9	ExS-3 ExS-4 ExS-5
Em-N	低感度赤感性層	0.4	0.6	4.5	10本以上	2.0	ExS-3 ExS-4 ExS-5
Em-O	低感度赤感性層	0.3	0.4	3.0	10本以上	1.0	ExS-3 ExS-4 ExS-5

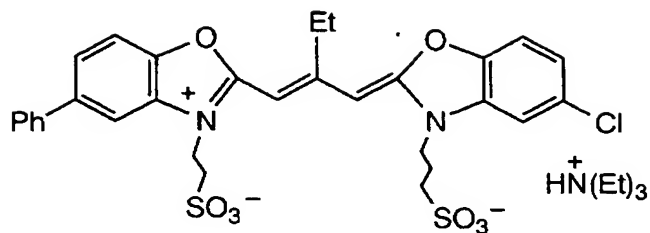
【0286】

上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

【0287】

【化 49】

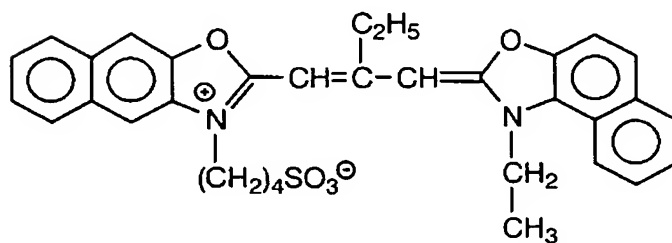
ExS-9



【0288】

【化 50】

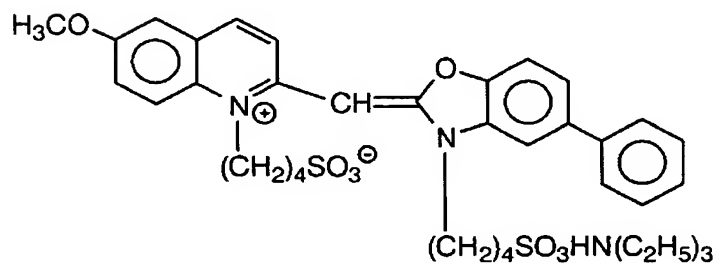
ExS-10



【0289】

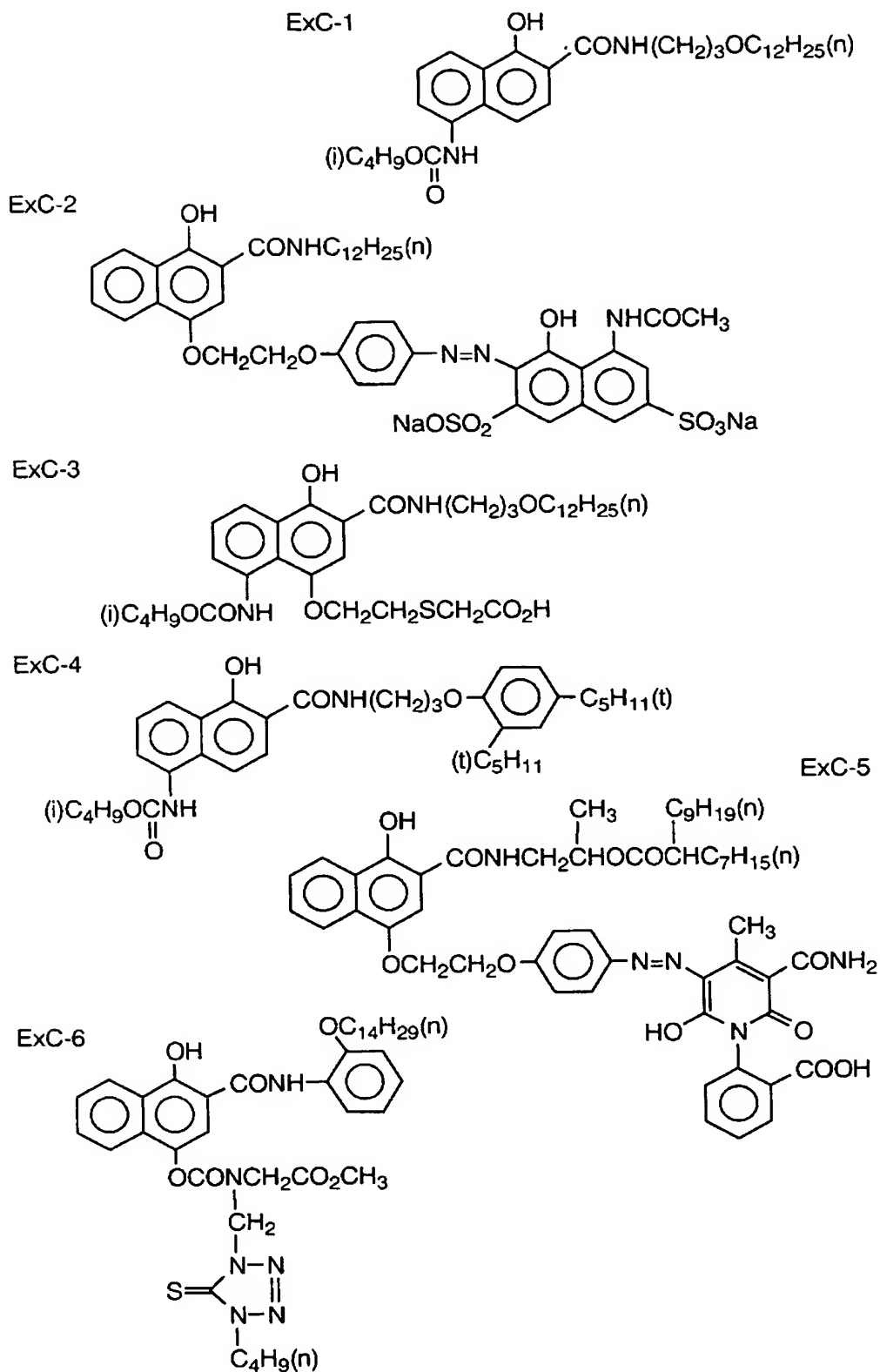
【化 51】

ExS-11



【0290】

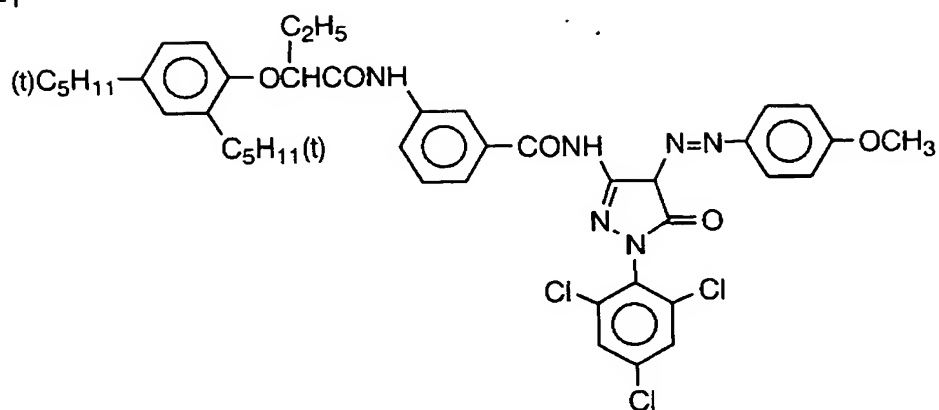
【化 5 2】



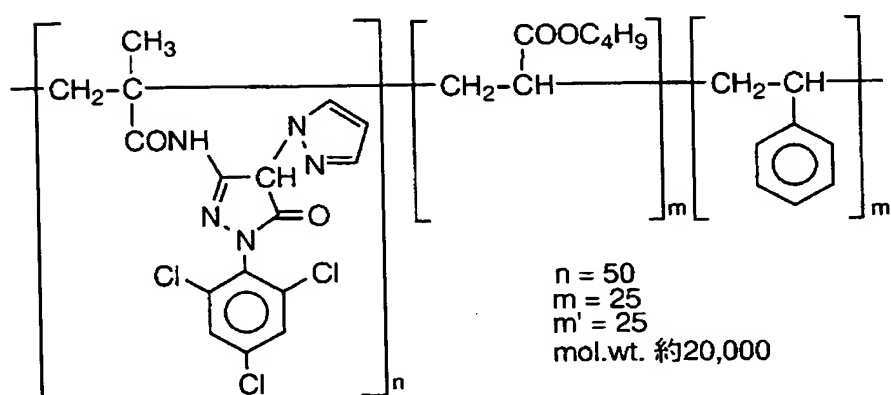
【 0 2 9 1】

【化53】

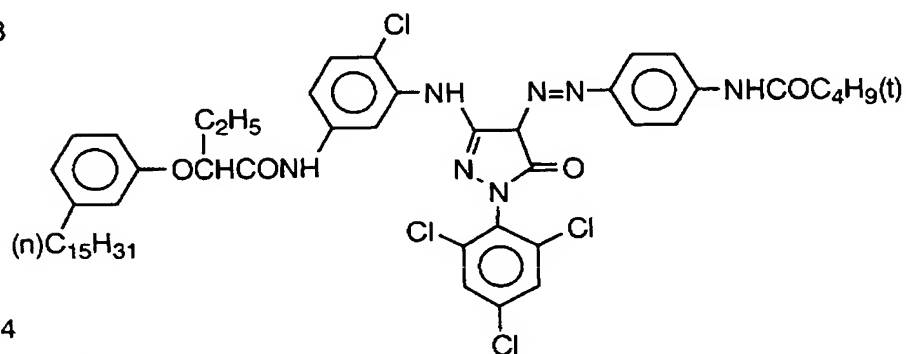
ExM-1



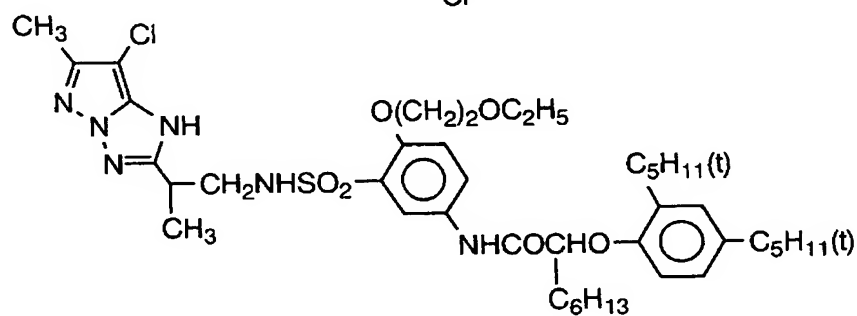
ExM-2



ExM-3



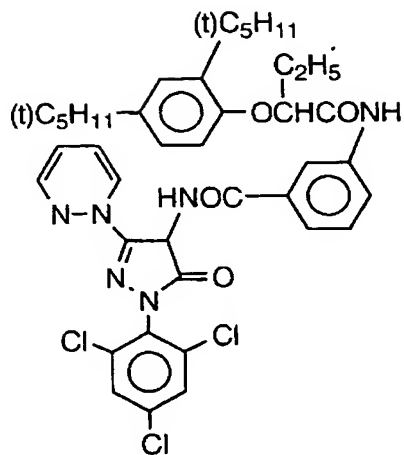
ExM-4



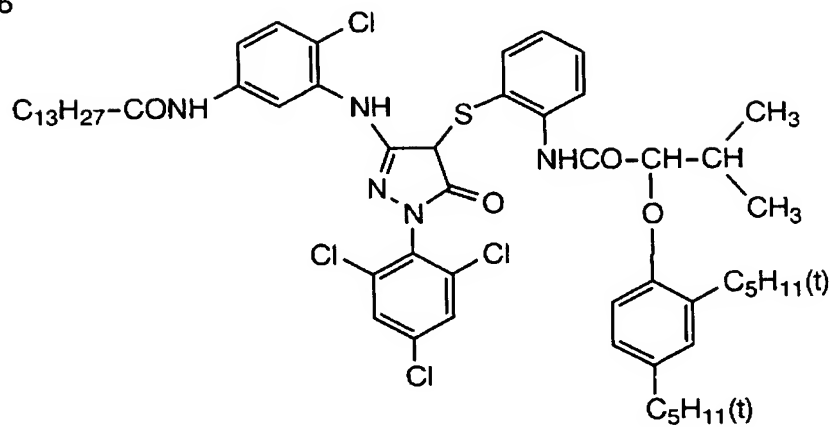
【0292】

【化 5 4】

ExM-5



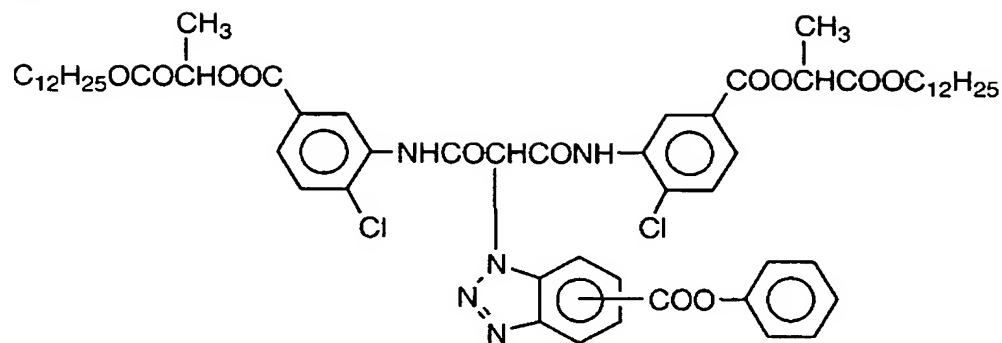
ExM-6



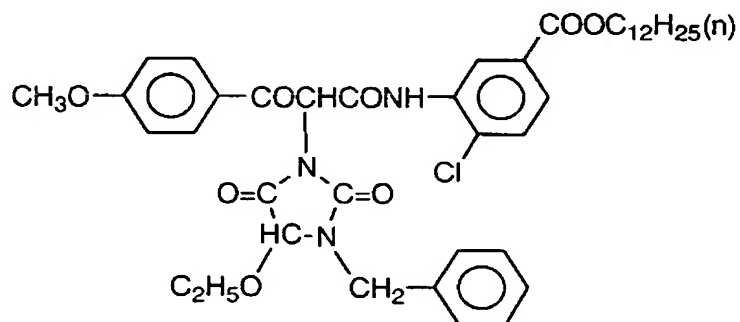
【 0 2 9 3 】

【化 5 5】

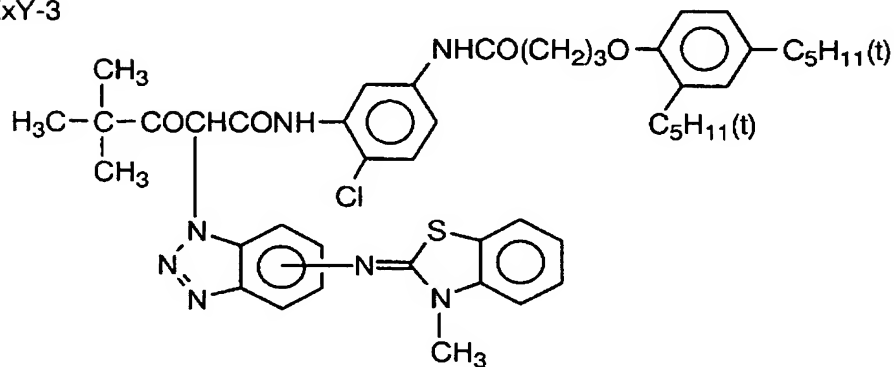
ExY-1



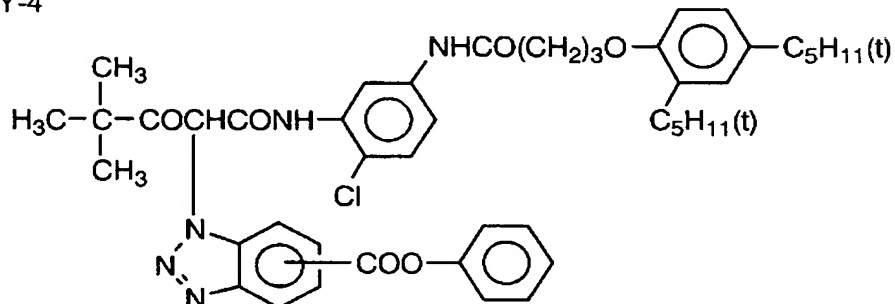
ExY-2



ExY-3

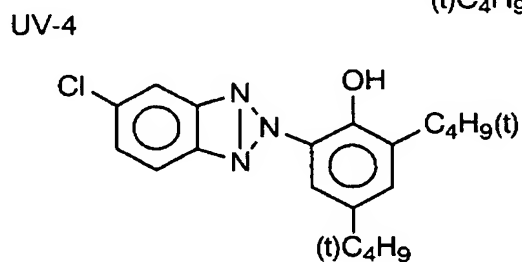
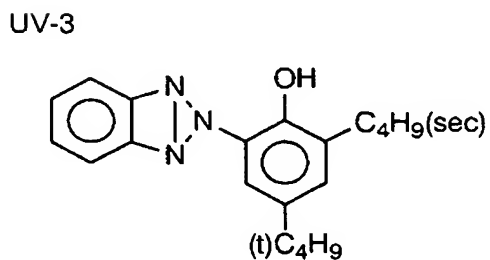
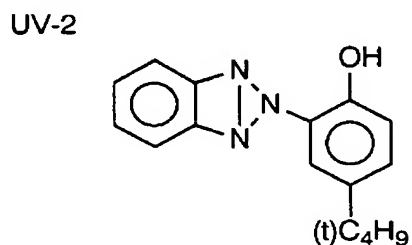
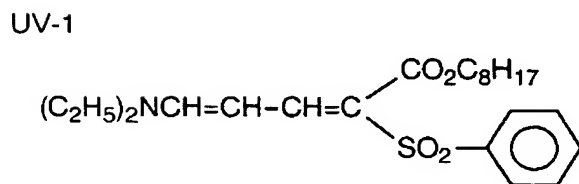
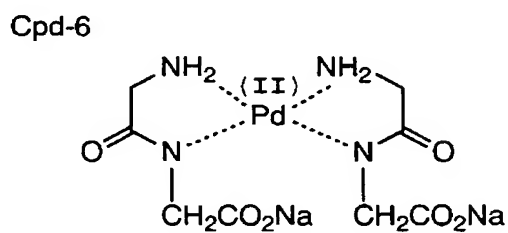
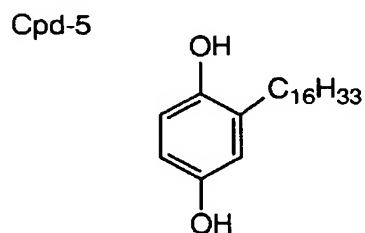
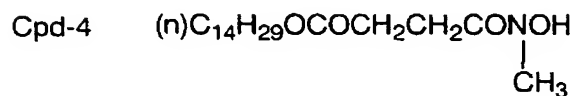
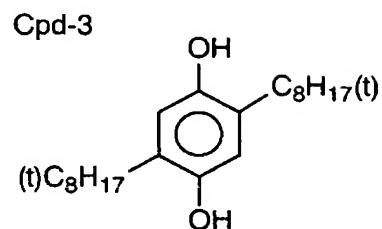
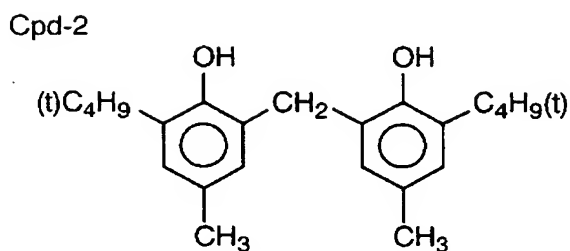
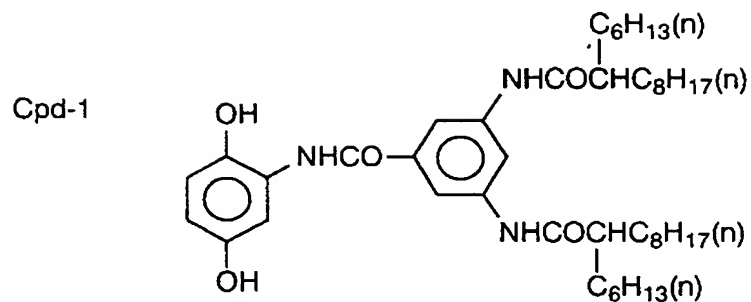


ExY-4



【 0 2 9 4 】

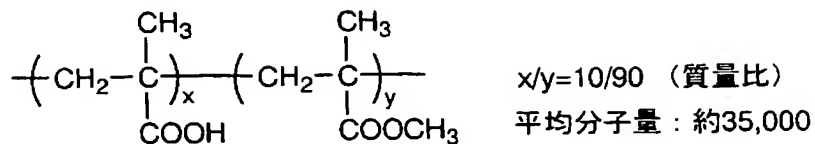
【化 5 6】



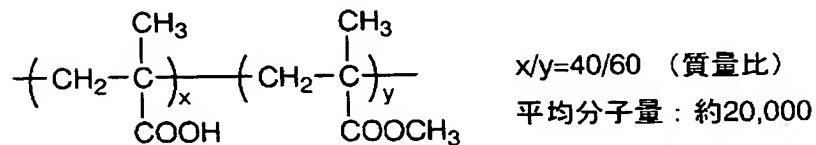
【 0 2 9 5 】

【化57】

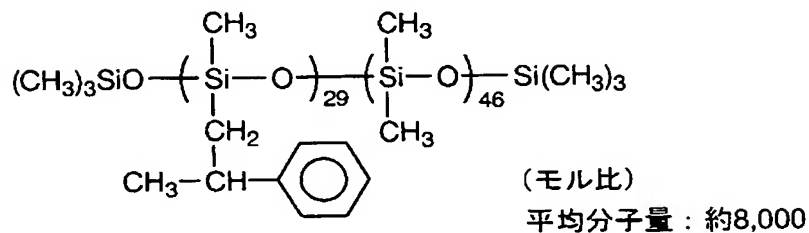
B-1



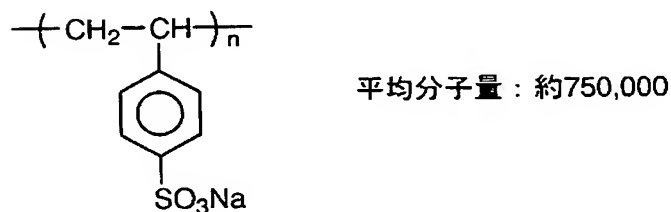
B-2



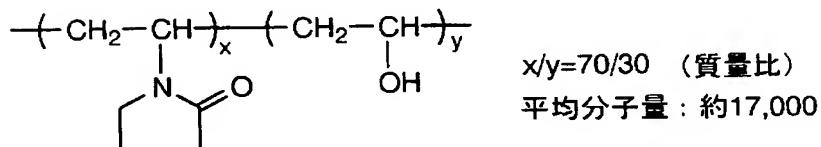
B-3



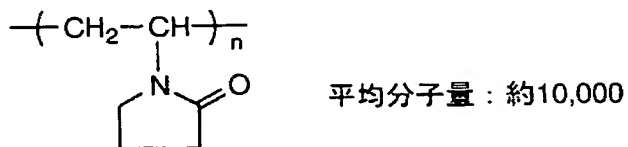
B-4



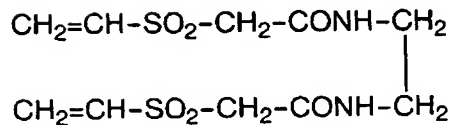
B-5



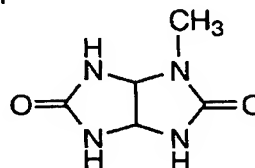
B-6



H-1



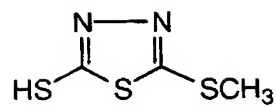
S-1



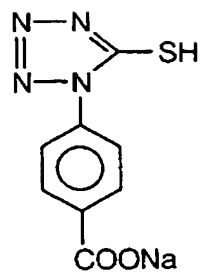
【0296】

【化 58】

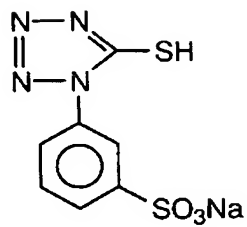
F-1



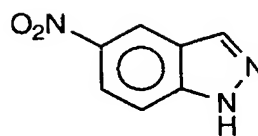
F-2



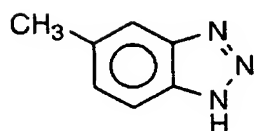
F-3



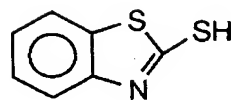
F-4



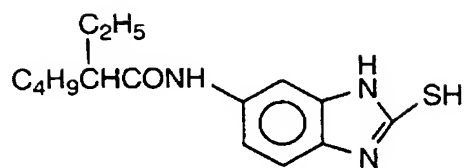
F-5



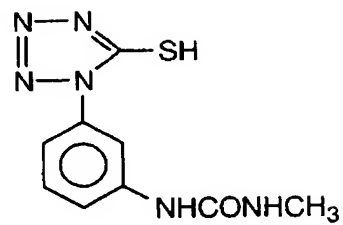
F-6



F-7



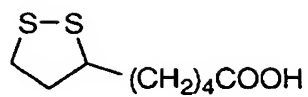
F-8



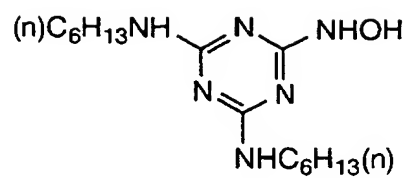
【0297】

【化 5 9】

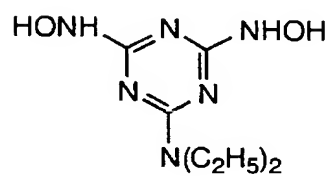
F-9



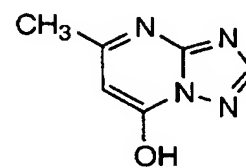
F-10



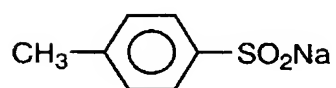
F-11



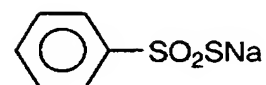
F-12



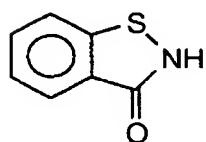
F-13



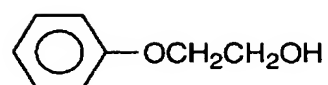
F-14



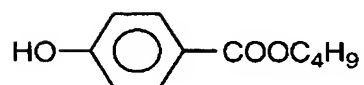
F-15



F-16

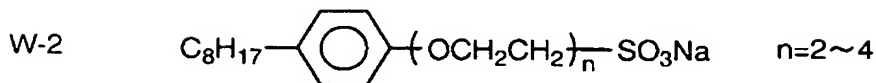
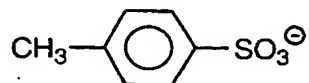
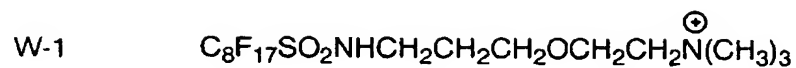


F-17

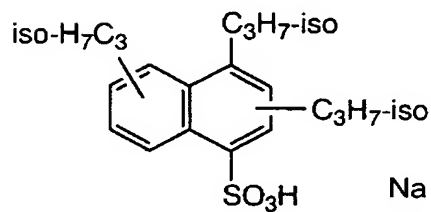


【 0 2 9 8 】

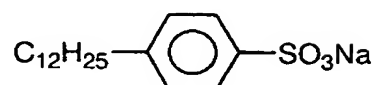
【化 60】



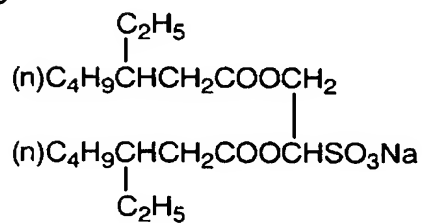
W-3



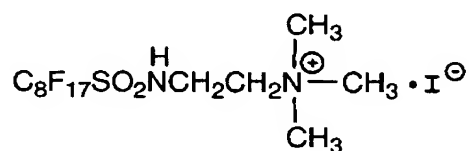
W-4



W-5



W-6



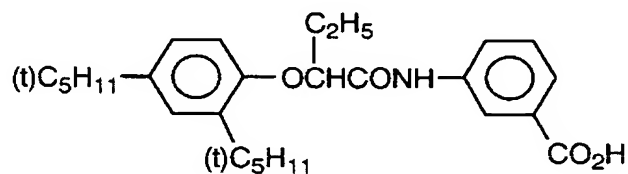
HBS-1

トリクレジルホスフェート

HBS-2

ジ-n-ブチルフタレート

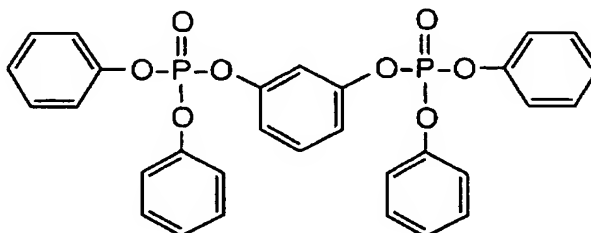
HBS-3



HBS-4

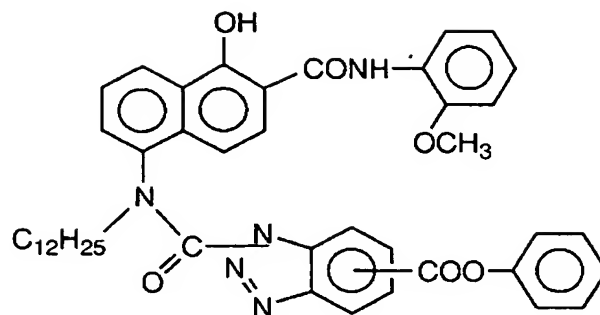
トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

HBS-5

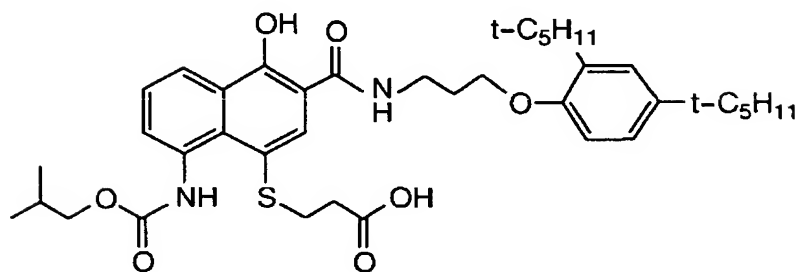


【0299】

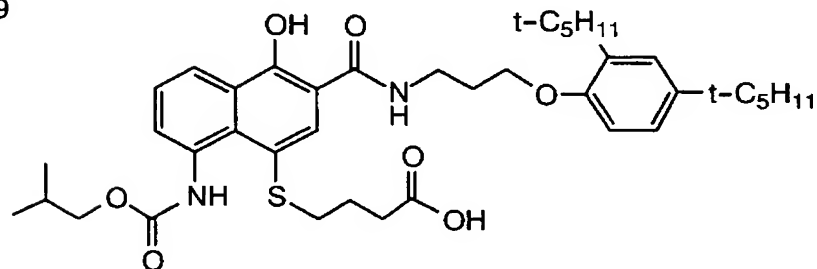
【化 61】
EXC-7



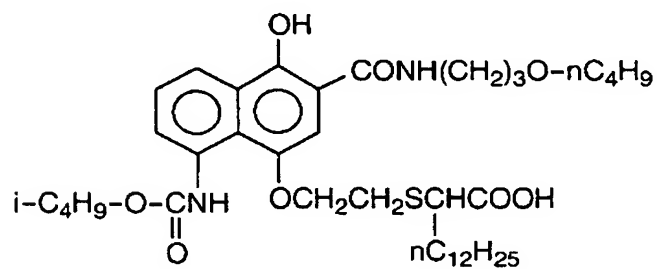
ExC-8



ExC-9



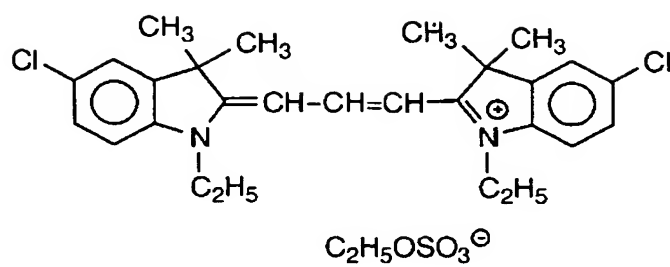
ExC-10



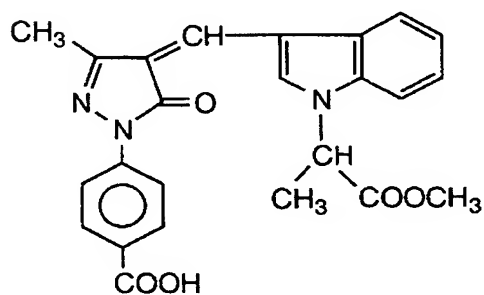
【 0 3 0 0 】

【化 6 2】

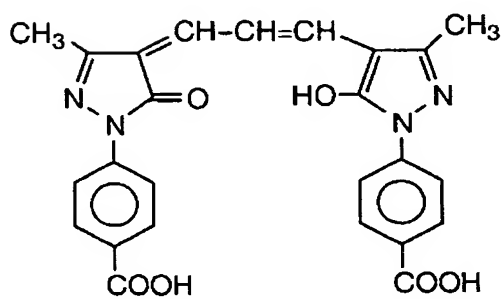
ExF-1



ExF-2



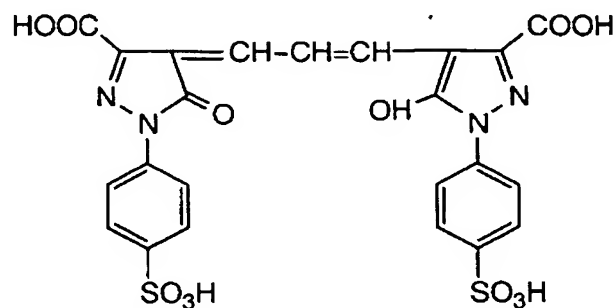
ExF-4



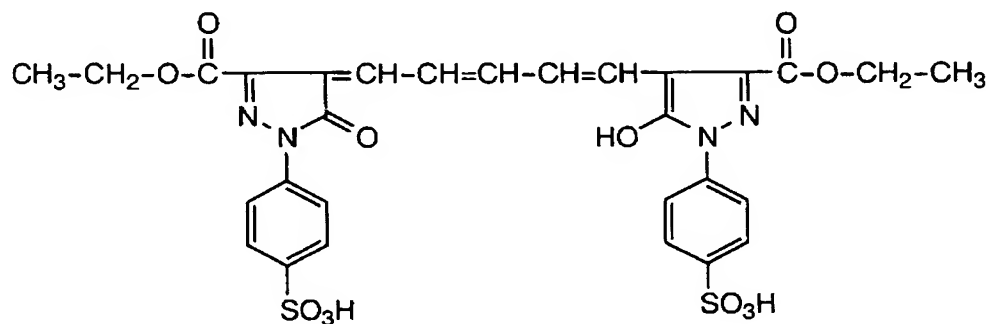
【 0 3 0 1 】

【化 6 3】

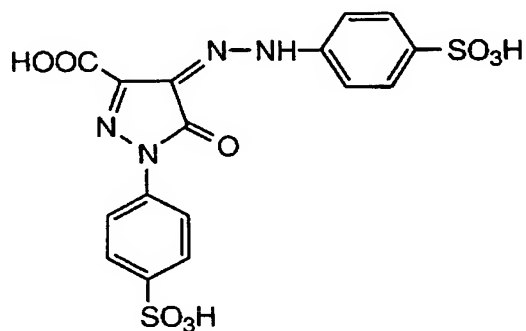
ExF-5



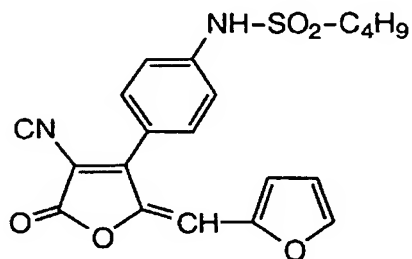
ExF-6



ExF-7



ExF-8



【0302】

6) 現像処理

現像は富士写真フイルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0303】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 °C	20 ミリリットル	11.5リットル
漂 白	50秒	38.0 °C	5 ミリリットル	5リットル
定着 (1)	50秒	38.0 °C	—	5リットル
定着 (2)	50秒	38.0 °C	8 ミリリットル	5リットル
水 洗	30秒	38.0 °C	17 ミリリットル	3リットル
安定 (1)	20秒	38.0 °C	—	3リットル
安定 (2)	20秒	38.0 °C	15 ミリリットル	3リットル
乾 燥	1分30秒	60.0 °C		

【0304】

*補充量は感光材料 35 mm幅 1. 1 m 当たり (24 Ex. 1 本相当)

安定液及び定着液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴 (2) へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 35 mm幅 1. 1 m 当たりそれぞれ 2. 5 ミリリットル、2. 0 ミリリットル、2. 0 ミリリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で 100 cm²、漂白液で 120 cm²、その他の処理液は約 100 cm² であった。

【0305】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3. 0	3. 0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0. 3	0. 3
亜硫酸ナトリウム	3. 9	5. 3
炭酸カリウム	39. 0	39. 0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1. 5	2. 0
臭化カリウム	1. 3	0. 3
沃化カリウム	1. 3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0. 05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4	3. 3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ] アニン硫酸塩	4. 5	6. 5
水を加えて	1. 0 リットル	1. 0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10. 05	10. 18

【0306】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42

水を加えて	1. 0 リットル	1. 0 リットル
pH [アンモニア水で調整]	4. 6	4. 0

【0307】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の 5 対 95 (容量比) 混合液

(pH 6. 8)

【0308】

(定着 (2))

	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液	240 ミリリットル	720 ミリリットル
(750 g/リットル)		

イミダゾール	7	21
--------	---	----

メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
------------------	---	----

メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
-----------------	----	----

エチレンジアミン四酢酸	13	39
-------------	----	----

水を加えて	1. 0 リットル	1. 0 リットル
-------	-----------	-----------

pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7. 4	7. 45
-------------------	------	-------

【0309】

(水洗水)

水道水を H 型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライト IR-120B) と、OH 型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライト IR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を 3 mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 20 mg/リットルと硫酸ナトリウム 150 mg/リットルを添加した。この液の pH は 6. 5 ~ 7. 5 の範囲にあった。

【0310】

(安定液) タンク液、補充液共通

(単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0. 03
-------------------	-------

ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	0. 2
---------------------------	------

(平均重合度 10)

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0. 10
----------------------------	-------

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 05
--------------------	-------

1, 2, 4-トリアゾール	1. 3
----------------	------

1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-	
----------------------------	--

イルメチル) ピペラジン	0. 75
--------------	-------

水を加えて	1. 0 リットル
-------	-----------

pH	8. 5
----	------

【0311】

写真性能評価

上記作製した試料 101 に対し、ISO 感度を測定したところ 1600 であった。

上記作成した試料 101 ~ 114 に白色光にて像様露光を施し、上記のカラー現像処理を行った後、マゼンタ濃度 (カブリ + 0. 5) を与える露光量の逆数を感度として求めた。結果は試料 101 を 100 としたときの相対値で表 3 に示した。また粒状度を示す RMS 値 (48 μ m 直径のアーチャーで求めたマゼンタ濃度 カブリ + 0. 5 における値)、鮮鋭性を表す MTF 値を測定し結果を表 3 に示した。

【0312】

さらに、各試料を赤色光にて 0. 05 ルックス・秒の均一露光を与えた後、緑色光で像様露光し、マゼンタのカブリ濃度におけるシアン濃度からマゼンタ濃度がカブリ + 1. 5 の濃度におけるシアン濃度を減じた値を重層効果として表 3 に示した。

このようにして求めた試料 101 ~ 114 の性能を表 3 に示した。

【0313】

【表 3 - 1】

表 3

試料 No.	DIRカプラー		乳剤変更		相対感度	RMS値 ×1000	MTF値 サイクル/mm	重層効果	備 考
	層	化合物	層	乳剤					
101	第8, 9, 10, 13層	ExC-7	第5層	K1, L1	100	21.5	0.76	0.21	比較例
			第6層	J0					
			第8層	E1					
			第9層	G1, H, I					
			第10層	G1, F1					
			第11層	P0					
			第13層	B1, C, D					
102	第8, 9, 10, 13層	(31)	第14層	A1	105	22.0	0.85	0.33	比較例
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
103	第8, 9, 10, 13層	(44)	第5層	K2, L2	100	21.6	0.83	0.30	比較例
			第6層	J1					
			第8層	E2					
			第9層	G2, H, I					
			第10層	F2, G2					
			第11層	P1					
			第13層	B2, C, D					
104	第8, 9, 10, 13層	(54)	第14層	A1	102	21.8	0.92	0.37	比較例
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
105	第8, 9, 10, 13層	ExC-7	第5層	K2, L2	105	19.0	0.64	0.15	比較例
			第6層	J1					
			第8層	E2					
			第9層	G2, H, I					
			第10層	F2, G2					
			第11層	P1					
			第13層	B2, C, D					
105	第8, 9, 10, 13層	ExC-7	第14層	A1	105	19.0	0.64	0.15	比較例
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					
			同上	同上					

【0314】

【表 3-2】

表 3(つづき)

試料 No.	DIRカプラー		乳剤変更		相対感度	RMS値 × 1000	MTF値 サイクル/mm	重層効果	備 考
	層	化合物	層	乳剤					
106	第8, 9, 10, 13層	(24)	同上	同上	110	19.2	0.83	0.31	本発明
107	第8, 9, 10, 13層	(32)	同上	同上	107	19.0	0.80	0.29	本発明
108	第8, 9, 10, 13層	(37)	同上	同上	110	19.1	0.88	0.35	本発明
109	第8, 9, 10, 13層	ExC-7	第5層	K2, L2	107	18.8	0.66	0.16	比較例
			第6層	J2					
			第8層	E2					
			第9層	G2, H, I					
			第10層	F2, G2					
			第11層	P2					
			第13層	B2, C, D					
			第14層	A2					
110	第8, 9, 10, 13層	(24)	同上	同上	115	19.0	0.87	0.34	本発明
111	第8, 9, 10, 13層	(32)	同上	同上	110	18.9	0.85	0.30	本発明
112	第8, 9, 10, 13層	(37)	同上	同上	112	18.9	0.94	0.38	本発明
113	第8, 9, 10, 13層	(57)	同上	同上	112	18.9	0.92	0.37	本発明
114	第8, 9, 10, 13層	(61)	同上	同上	111	19.0	0.88	0.35	本発明

【0315】

表3から、試料101～104に対して、アスペクト比 8以上の乳剤を用いた105～108は高感度で粒状性に優れる点で好ましいが、従来のDIRカプラーを用いた試料105では、重層効果が小さく色再現上好ましくない。また鮮鋭性を示すMTF値も小さい。本発明のDIRカプラーを用いた試料106から108では、重層効果、鮮鋭性が十分改良されている事がわかる。

【0316】

一方本発明の最表層の沃化銀含有率を規定した平板状粒子を用いた試料 1 0 9 では高感度で粒状性改良されるが、比較DIRカプラーを用いており、重層効果と鮮鋭性はやはり不十分であるが、本発明のD I Rカプラーを用いる試料 1 1 0 ~ 1 1 4 では、感度、粒状性が良好なだけでなく、さらに高いレベルの重層効果も実現できている。

ここに高感度で高画質、さらに鮮鋭性、色再現性も良好な感光材料を提供する事が可能となった。

(実施例 2)

実施例 1 にて作製した試料 1 0 1 ~ 1 1 4 を、裁断・加工し、富士写真フィルム製使いきりカメラ「スーパースリムエース」の撮影機能付包装ユニットに装填し、感光材料を内蔵する写真製品を得た。

この写真製品を実施例 1 と同様の評価を行なったところ、同様の結果を得た。

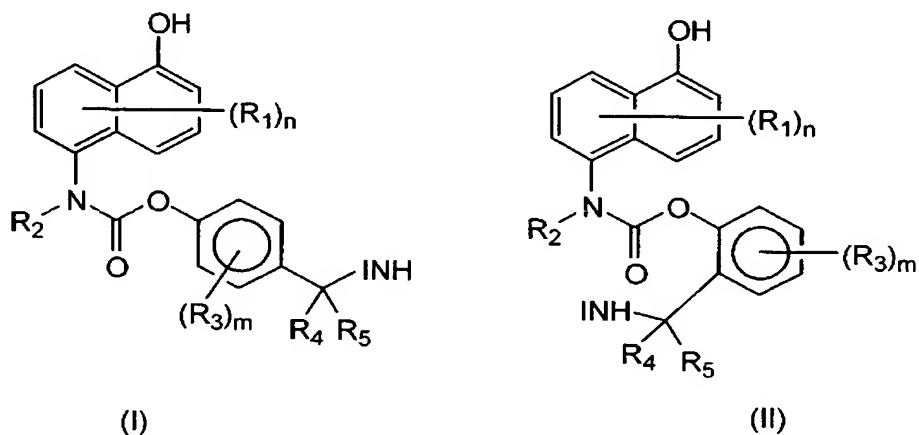
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で鮮鋭性、粒状性に優れ、色再現性が十分に改良されたカラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、各々感色性が同じで感度の異なる2層以上の感光性乳剤層より構成される単位青感性、単位緑感性及び単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、下記一般式(I)又は(II)の化合物を1種以上含み、かつ該感光性乳剤層の1層以上に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比5.0以上の平板状粒子によって占められているハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】



式中、 R_1 は置換基を表し、 n は0~6の整数を表し、 R_2 はアルキル基又はアリール基を表す。 R_3 は m 個の独立した置換基(すべての R_3 のハメットの置換基定数 σ_p 値の総和が0.1以上)であり、 m は1~3の整数を表わす。 R_4 及び R_5 はH, アルキル基, アルケニル, アルキニル基又はアリール基を表す。 INH はメルカプトテトラゾール、メルカプトトリアゾール又はメルカプトチアジアゾール誘導体等の残基を表す。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 9 6 4 5 9
受付番号	5 0 3 0 1 3 7 0 7 3 0
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 8 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100058479
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	鈴江 武彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100091351
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】	100088683
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】	100108855
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	蔵田 昌俊

【選任した代理人】

【識別番号】	100109830
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	福原 淑弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許
綜合法律事務所内

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許
綜合法律事務所内

【氏名又は名称】 橋本 良郎

特願 2 0 0 3 - 2 9 6 4 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社